

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 250

24. Juli 1942

Heft 1, S. 1—120

Die Rostgeschwindigkeit von gefritteten Eisenpulvern in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur

[Über Reaktionen fester Stoffe: 127. Mitteilung¹⁾]

Von GUSTAV F. HÜTTIG und KARL ARNESTAD

Mit 2 Abbildungen im Text

Vor kurzer Zeit haben wir eine zusammenfassende Darstellung derjenigen Veränderungen mitgeteilt, welche ein chemisch einheitliches Pulver im Verlaufe seiner Erhitzung erleidet²⁾. Die dort aufgestellten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten befolgen auch die Eisenpulver, wenn auch das Eisen im Hinblick auf seine Modifikationsumwandlungen bei 768, 906 und 1401° nicht als komplikationsfreies Beispiel³⁾ (Abschnitt 33) gewertet werden kann. Werden verschiedene Anteile des gleichen Eisenpulvers in stets der gleichen Weise in einer inerten Gasatmosphäre auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt, so zeigen die Eigenschaften insbesonders auch das chemische Reaktionsvermögen der wiedererkalteten Proben ein für die Erhitzungstemperatur charakteristisches Ausmaß. Im nachfolgenden wird über solche Untersuchungen berichtet, bei denen die auf verschiedenen hohen Temperaturen vorerhitzten Eisenpulver in bezug auf ihre Geschwindigkeit zu rosten geprüft wurden. In Ergänzung hierzu wurde auch die Auflösungsgeschwindigkeit in einer Eisen(III)-chloridlösung bestimmt.

Zur Untersuchung gelangten drei Eisenpulver von sehr verschiedener Herstellungsart und Vorgeschichte; wir wollen diese drei Eisensorten durch die Buchstaben *A*, *B* und *C* unterscheiden:

Das Eisenpulver *A* ist durch elektrolytische Abscheidung entstanden. Es enthält 99,20% Gesamteisen und 97,25% metallisches Eisen; die Verunreini-

¹⁾ 126. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. THEIMER und W. BREUER, Z. anorg. allg. Chemie **249** (1942), 134.

²⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **97** (1941), 281; **98** (1942), 6; **98** (1942), 263.

³⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **98** (1942), 263.

gungen sind $0,0026\%$ Pb, $0,0016\%$ Cu, $0,0023\%$ Ni, $0,0240\%$ Mn, $0,0004\%$ Cr, $0,004\%$ SiO_2 , $0,0005\%$ Sulfid-S, $0,0030\%$ P, $0,0280\%$ CaO, $0,0820\%$ C und $0,0240\%$ N. — Bei der Siebanalyse gingen $80,2\%$ durch ein Sieb mit 16900 Maschen/cm² und die restlichen $19,8\%$ durch ein Sieb mit 10000 Maschen/cm². Das von W. HENNIG aufgenommene mikroskopische Bild des losen Pulvers ist im oberen Teil der Abb. 1 wiedergegeben.

Eisenpulver A



Eisenpulver B

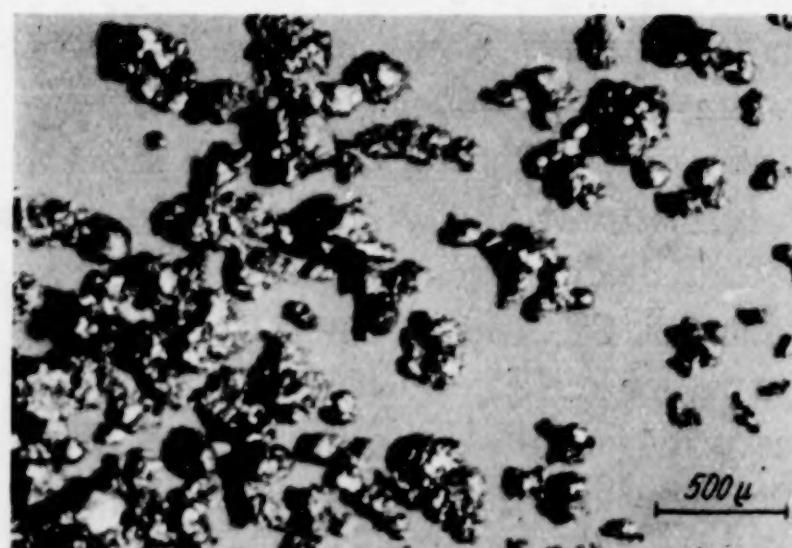


Abb. 1. Die verwendeten Eisenpulver

Oben: Elektrolytisch hergestelltes Eisenpulver. — Unten: Durch Verdüsen von geschmolzenem Eisen hergestellt.

Das Eisenpulver B ist durch „Verdüsen“ von schmelzflüssigem Armcoeisen hergestellt worden. Die Verunreinigungen sind $0,08\%$ C, $0,14\%$ Mn, $0,08\%$ Si ferner ein Sauerstoffgehalt von ungefähr 1% . Das gleichfalls von W. HENNIG aufgenommene mikroskopische Bild dieses Pulvers ist im unteren Teil der Abb. 1 wiedergegeben. — Für die Überlassung der Eisenpulver A und B sind wir der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft i. Frankfurt a. M. zu Dank verpflichtet.

Das Eisen C ist ein gewöhnliches Rundeisen, dessen Kohlenstoffgehalt wir mit $0,07\%$ bestimmt haben.

Dort, wo Preßlinge aus den Pulvern zur Untersuchung gelangten, wurde die gewünschte Pulvermenge in stets der gleichen Weise in einem Zylinder mit dem Kreisdurchmesser = 1 cm mit einem Druck von 3500 kg/cm^2 in der Dauer von 10 Sekunden gepreßt. Das Eisenpulver B „bindet“ besser als das Eisen-

pulver A. Der von uns angewendete Preßdruck reicht aber in beiden Fällen aus, um zu Preßlingen mit scharfen Kanten und glatten Oberflächen zu gelangen. Ein Anfassen der Preßlinge mit der Hand ist zu vermeiden. Aus dem Eisen C wurden Körper von der gleichen Form, wie sie die Preßlinge haben, herausgeschnitten und der weiteren Untersuchung zugeführt.

Dort, wo das lose, ungepreßte Pulver zur Untersuchung gelangte, wurde genau so verfahren, wie es schon früher in bezug auf Kupferpulver beschrieben wurde¹⁾. Auch das Vorerhitzen im reinen, trockenen Wasserstoffstrom ist dort bereits beschrieben; die Dauer der Vorerhitzung betrug also in allen Fällen immer 2 Stunden. Auch die Erhitzungen im Stickstoffstrom erfolgten in der gleichen Weise und der gleichen Anordnung, nur daß die erforderlichen Abänderungen, wie z. B. die Ausschaltung des mit Magnesiumspänen beschickten Ofens, verfügt wurden.

Die Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Rostens wurden auf Grund sehr zahlreicher Vorversuche folgendermaßen durchgeführt:

Entsprechend einem Vorschlag von K. SEDLATSCHÉK wurde der gewogene Preßling auf den Boden eines etwa 15 cm^3 fassenden Porzellanfiltertiegels gelegt und mit 5 cm^3 ausgekochten Wassers bedeckt. Der so beschickte Porzellanfilteriegel wurde in einen größeren Porzellantiegel gestellt, in welchen so viel Wasser eingeführt wurde, daß das Wasserniveau innerhalb und außerhalb des Porzellanfiltertiegels gleich hoch war. Diese ganze Anordnung wurde in einen leeren Exsikkator gestellt, der sich in einem Ultrathermostaten mit der konstanten Temperatur = $20,0^\circ$ befand. Durch den Exsikkator wurde ein schwacher, gleichmäßiger Strom (2 Blasen/Sekunde) von kohlensäurefreier Luft hindurchgeleitet. Nach 24 Stunden wurde der Filteriegel samt Inhalt dieser Anordnung entnommen, das Wasser abgesaugt und die Trocknung in einem reinen Stickstoffstrom in der Dauer von 45 Minuten bei 350° bewerkstelligt. Nach dem Erkalten im Vakuumexsikkator wurde der Gewichtszuwachs (= a) des Eisens festgestellt und als Maß für die Rostgeschwindigkeit angesprochen. Sämtliche in diesem Bericht mitgeteilten Versuchsergebnisse sind Mittelwerte aus mindestens zwei mit ihren Ergebnissen eng beieinander liegenden Parallelversuchen.

Die Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit in einer Eisen(III)-chloridlösung wurden in einer ähnlichen Anordnung durchgeführt:

Der gewogene, auf dem Boden des Porzellanfiltertiegels befindliche Preßling wurde mit 10 cm^3 einer Eisen(III)-chloridlösung versetzt und in den den Filtertiegel umgebenden Porzellantiegel so viel von der gleichen Lösung gegeben, daß das Flüssigkeitsniveau innerhalb und außerhalb des Filtertiegels gleich hoch war. Die für diese Versuche verwendete Eisen(III)-chloridlösung wurde hergestellt, indem zu einer wässerigen Lösung von 25 g FeCl_3 in 250 cm^3 2 cm^3 einer n/10-Salzsäure zugesetzt wurden. Die oben beschriebene Anordnung stand eine Stunde in dem verschlossenen leeren Exsikkator (diesmal ohne jede Durchströmung von

¹⁾ G. F. HÜTTIG und Mitarbeiter, 124 Mitteilung, Z. anorg. allg. Chemie 247 (1941), 221.

Luft) bei 23°. Hierauf wurde der Filteriegel dem Exsikkator entnommen, das an den äußeren Wänden anhaftende Eisenchlorid in den Porzellantiegel gespült, hierauf der Inhalt abgenutscht, mehrfach nachgewaschen und im Filtrat nach vollständigen Zusatz des Inhaltes des Porzellantiegels der Gehalt an zweiwertigem Eisen durch Titration mit KMnO_4 bestimmt. Da der Auflösungsvorgang entsprechend der Gleichung $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{+++} \rightarrow 3\text{Fe}^{++}$ vor sich geht, kann auf diese Weise die in Lösung gegangene Eisenmenge ($= b$) festgestellt werden. Die direkte Bestimmung des in Lösung gegangenen Eisens durch Feststellung des Gewichtsverlustes des Preßlings liefert — wohl infolge geringfügiger Rostbildung — im Vergleich zu der Titrationsmethode etwas zu hohe Wägewerte (entsprechend zu kleine b -Werte), so daß die nach diesem Verfahren ermittelten Löslichkeitswerte bei der nachfolgenden Mitteilung unberücksichtigt blieben.

Bei den Versuchsreihen, in denen die vergleichsweise Auflösungsgeschwindigkeit von ungepreßten Eisenpulvern bestimmt werden sollte, wurde so verfahren, daß das Pulver in einen geräumigen Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 250 cm^3 einer $0,5 \text{ g FeCl}_3$ enthaltenden Lösung versetzt wurde. Der Erlenmeyerkolben befand sich in einem Bade mit der Temperatur + 2°. Sein Inhalt wurde 20 Minuten in stets der gleichen Weise automatisch gerührt. Hierauf wurde das Eisenpulver mit Hilfe eines Magneten auf dem Boden festgehalten und in 50 cm^3 der abpipettierten klaren Lösung der Gehalt an zweiwertigem Eisen durch Titration mit KMnO_4 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 dargestellt. Allen Feldern gemeinsam ist die Abszissenachse, auf welcher als t_1 die Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) der Vorerhitzung aufgetragen ist. Überdies ist auf der Abszissenachse die Temperaturzählung in α -Werten eingetragen, wobei α den Bruchteil der in absoluter Zählung ausgedrückten Schmelztemperatur des Eisens ($= 1530 + 273 = 1803$) bedeutet. Die Felder a und c beziehen sich auf Versuchsreihen zur Ermittlung der Geschwindigkeit des Rostens; hier ist auf den Ordinaten der Geschwindigkeitszuwachs a in Milligramm angegeben, welche die Einwaage nach beendetem Versuch aufgewiesen hat. Das Feld b bezieht sich auf die Versuchsreihen zur Ermittlung der Auflösungsgeschwindigkeit in Eisen(III)-chlorid; hier ist auf den Ordinaten die Eisenmenge b in Milligramm angegeben, welche bei der jeweiligen Einwaage im Verlaufe des Versuches in Lösung gegangen ist.

Bei den im Feld a dargestellten Versuchsreihen handelt es sich durchwegs um Körper, welche im Wasserstoffstrom vorerhitzt wurden. Die Kurven A, B und C beziehen sich auf Preßlinge (bzw. bei C auf feste Körper), hergestellt aus den Eisenpulvern A, B bzw. aus dem Eisen C. Die Einwaagen für die Versuche der Kurven A und B beitragen immer $1,00 \text{ g} \pm$ etwa 5% , die für die Versuche der Kurve C $1,5 \text{ g}$; bei einer Einwaage von 1 g würde daher die Kurve C noch etwas tiefer zu liegen kommen. Für die Kurve A sind die Ergebnisse

beider Versuche durch starke Punktierung vermerkt; bei den übrigen Kurven der Abb. 2 liegen diese Punkte so dicht beisammen, daß sich eine Einzeichnung erübrigt. Bei der Versuchsreihe A sitzt bei dem nicht vorerhitzten Präparat der Rost ungleichmäßig verteilt als schwach rötliche kleine Flecken auf der Oberfläche, zwischen denen man mit dem bloßen Auge das metallische Eisen sehen kann; bei dem auf 300° vorerhitzten Präparat überdeckt eine dunkelrotbraune Rostfarbe die Oberfläche vollständig. Beider Versuchsreihe B überdeckt der Rost in allen Fällen die Oberfläche gleichmäßig mit einer rotbraunen Farbe, was auch mit der besseren „Binde“-Fähigkeit dieser Eisensorte zusammenhängen mag. Im Gegensatz hierzu ist der Rost bei den Präparaten der Versuchsreihe C bei allen Vorerhitzungstemperaturen nur punktförmig auf der Oberfläche verteilt.

Die im Feld b dargestellten Kurven A und A' beziehen sich auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Körpern, welche durch Vorerhitzung des Eisenpulvers A im Wasserstoffstrom entstanden sind. Die Punkte der Kurve A stellen die Ergebnisse einer Versuchsreihe dar, bei welcher die Einwaage aus Preßlingen von dem Gewichte 1,00 g (also so wie bei der Kurve A des Feldes a) bestand. Die Kurve A' unterscheidet sich von der vorangehenden nur dadurch, daß hier keine Preßlinge, sondern das lose Pulver zur Beobachtung gelangte. Die Einwaage betrug bei allen Versuchen der Reihe A' = 0,500 g. Wir erinnern daran, daß die von uns angewendete Untersuchungsmethodik für Preßlinge sich von der für lose Pulver unterscheidet.

Im Felde c sind als Kurve A die Ergebnisse eingezeichnet, welche in bezug auf die Rostgeschwindigkeiten an einer Reihe von Prä-

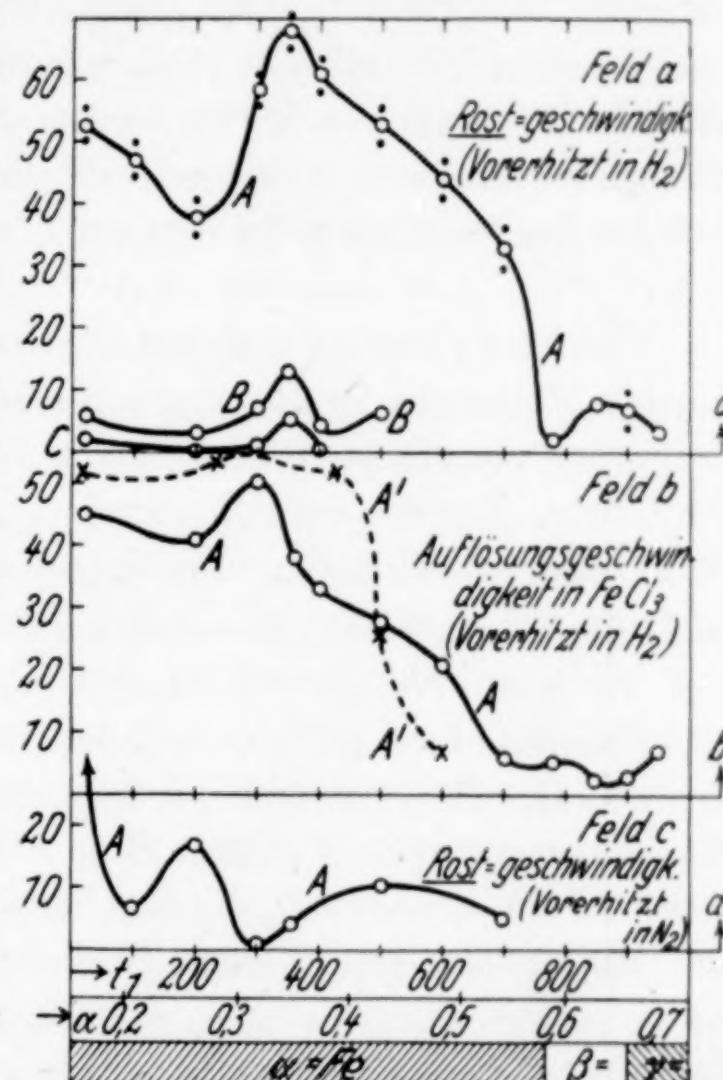


Abb. 2. Versuchsergebnisse

paraten erhalten wurden, welche im Stickstoffstrom vorerhitzt wurden. Die die Kurve *A* im Felde *c* betreffende Versuchsanordnung unterscheidet sich von der die Kurve *A* im Felde *a* betreffenden nur dadurch, daß sich diese auf im Wasserstoffstrom vorerhitzte, jene auf im Stickstoffstrom vorerhitzte Preßlinge bezieht. Bei $t_1 = 100^\circ$ ist der Rost nur schwach rotbraun und punktförmig über die Oberfläche verteilt. Die auf 300° u. 355° vorerhitzten Preßlinge zeigen bereits vor dem Rostversuch eine graublaue Farbe, auf welcher sich bei dem gleichen Versuch der Rost nur in geringen Mengen fleckenweise ansetzt. Die auf $t_1 = 500^\circ$ vorerhitzten Präparate zeigten eine graugrüne Farbe, welche bei dem Rosten in rötlichgelb überging. Ähnlich sind die Erscheinungen bei den auf $t_1 = 700^\circ$ vorerhitzten Preßlingen.

Wir bemerken zu unseren Ergebnissen folgendes: Die wesentlichen Merkmale der Rostkurven sind zumindest für die im Wasserstoffstrom vorerhitzten Preßlinge wohl kaum sehr abhängig von der Eisensorte. Die aus dem Eisenpulver *A* hergestellten und im Wasserstoffstrom vorerhitzten Preßlinge (Kurve *A* im Feld *a*) zeigen Minima bei $t_1 = 200^\circ$ ($\alpha = 0,26$), „verdeckt“ bei $t_1 = 400^\circ$ ($\alpha = 0,37$) und bei $t_1 = 780^\circ$ ($\alpha = 0,58$) und Maxima bei $t_1 = 355^\circ$ ($\alpha = 0,34$), verdeckt bei $t_1 = 530^\circ$ ($\alpha = 0,44$) und bei $t_1 = 850^\circ$ ($\alpha = 0,625$). Insoweit die Rostversuche bei den im Wasserstoffstrom vorerhitzten aus den Eisensorten *B* (Kurve *B* im Feld *a*) und *C* (Kurve *C* im Feld *a*) hergestellten Preßlingen durchgeführt wurden, liegen diese Maxima und Minima an den gleichen Stellen; dies ist also bei der Kurve *C* bis zu einer Temperatur $t_1 = 400^\circ$, bei der Kurve *B* bis zu einer Temperatur $t_1 = 500^\circ$ geprüft; im letzten Fall folgt aus dem Kurvenverlauf, daß das bei etwa $t_1 = 530^\circ$ zu erwartende Maximum in diesem Fall nicht verdeckt, sondern reell sein muß.

Es darf ferner angenommen werden, daß die Fähigkeit der Rostbildung in der Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur keineswegs eine Angelegenheit ist, welche allein aus der speziellen Vorstellungen über den Mechanismus der Rostbildung¹⁾ zu erklären wäre. Vergleichen wir etwa das Rostbildungsvermögen der im Wasserstoffstrom hergestellten Preßlinge des Eisenpulvers *A* (Kurve *A* im Feld *a*) und das Auflösungsvermögen der gleichen Präparatenreihe in Eisen(III)-chlorid (Kurve *A* im Feld *b*), so ergibt sich ein weitgehend übereinstimmender Verlauf. Bei der letzteren Kurve ist lediglich das erste

¹⁾ Vgl. z. B. W. R. EVANS, „Die Korrosion der Metalle“, Orell-Füssli Verlag (Zürich) 1926.

Maximum vielleicht etwas vorverschoben und das letzte Maximum zeigt einige Schwankungen. Die primären Ursachen der mannigfaltigen Veränderungen der Rostbildungsfähigkeit sind hier in dem vielgestaltigen irreversiblen Geschehen verankert, dem ein chemisch einheitliches Pulver im Verlaufe der Temperatursteigerung unterliegt; in seiner Auswirkung auf die Veränderungen des Reaktionsvermögens können je nach den Eigentümlichkeiten der herangezogenen Reaktion individuelle Abwandlungen auftreten, die aber im allgemeinen das Grundbild kaum wesentlich verwischen werden. Im besonderen könnten bei der Rostbildung die auf alle Fälle in dem Eisen eingeschlossenen Gase (insbesondere Wasserstoff), deren Aktivierung und schließliche Abspaltung von Einfluß sein. Über den Verlauf der Gasabgabe unseres Eisenpulvers *A* ist in qualitativer und quantitativer Hinsicht schon früher¹⁾ von uns berichtet worden.

Auf Grund der allgemeinen für chemisch einheitliche Pulver gültigen Gesetzmäßigkeiten²⁾ (Abschnitt 32) und der besonderen Kenntnis in dem Verhalten von Eisenpulvern³⁾ (Abschnitt 9) läßt sich sagen, daß jedwede Vorerhitzung auf Temperaturen unterhalb $t_1 = 400^\circ$ ($\alpha = 0,37$) lediglich Oberflächenveränderungen, nicht aber irgendwelche Umwandlungen innerhalb der Gitter bewirkt. Hier ist an sämtlichen Kurven der Felder a und b auf das deutlichste ein Abdeckungseffekt bis etwa $t_1 = 200^\circ$ ($\alpha = 0,26$), eine Aktivierung der Oberfläche bis etwa $t_1 = 330^\circ$ ($\alpha = 0,33$) und eine darauffolgende Desaktivierung der Oberfläche feststellbar. Auf die in diesem unterhalb $t_1 = 400^\circ$ ($\alpha = 0,37$) auftretenden Erscheinungen ist auch der größte Einfluß des bei der Vorerhitzung anwesenden Gases zu erwarten. Ein solches Gas wird sich vor allem auf die Gestaltung der doch unmittelbar zugänglichen Oberfläche auswirken und nur in stark gedämpfter Weise einen Einfluß auf das innere Gittergeschehen ausüben können; dies wird um so mehr gelten, je schwerer das Gas ist, je geringer also seine Diffusionsfähigkeit ist. So sehen wir dann auch tatsächlich, daß unterhalb $t_1 = 400^\circ$ ($\alpha = 0,37$) die Fähigkeiten der Rostbildung bei den im Wasserstoffstrom hergestellten Preßlingen (Kurve *A* im Feld a) und diejenigen der im Stickstoffstrom hergestellten Preßlinge (Kurve *A* im Feld c) grundlegende gegenseitige

¹⁾ 126. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. THEIMER und W. BREUER, Z. anorg. allg. Chemie **249** (1942), 134.

²⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **98** (1942), 263.

³⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **98** (1942), 6.

Temperaturverschiebungen in der Lage des ersten Minimums und ersten Maximums aufweisen.

Ein Gas, welches unter den gegebenen Verhältnissen nicht imstande ist, mit dem Gesamtaggregat eine chemische Verbindung zu bilden, und also rechtwohl als „inert“ angesprochen werden muß, kann allenfalls zu dem Eisen eine ausreichend hohe Affinität haben, so daß diese zu einer Verbindungsbildung mit den an freier Energie zwangsläufig reicherem Oberflächenmolekülen des Eisens auslangt. Aus dem Aussehen der im Stickstoffstrom vorerhitzten Preßlinge und aus der sehr starken allgemeinen Herabsetzung der Rostbildungsfähigkeit dieser Preßlinge wird man schließen müssen, daß der Stickstoff einen solchen dünnen, aus einer Eisen/Stickstoffverbindung bestehenden Überzug bildet, welcher als Rostschutz in Erscheinung tritt.

Oberhalb $t_1 = 400^\circ$ ($\alpha = 0,37$) setzt nach allen bisherigen Erfahrungen ein Umbau der Gitteraggregate ein, der sich am anschaulichsten in einer Kornvergrößerung ausprägt. Im Einklang mit diesem Erfahrungssatz und in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß auf diese Vorgänge die Einflüsse der bei der Vorerhitzung anwesenden Fremdgase von geringerer Bedeutung sind, können wir bei allen in diesem Temperaturgebiet untersuchten Kurven der Abb. 2 oberhalb $t_1 = 400^\circ$ ($\alpha = 0,37$) ein Ansteigen zu einem verdeckten oder reellen Maximum beobachten. Wir sind damit in das Gebiet der Aktivierungen infolge Gitterdiffusion eingetreten. Das Maximum wird etwa bei $t_1 = 530^\circ$ ($\alpha = 0,44$) erreicht. Das nun folgende Absinken entspricht einer Desaktivierung infolge Gitterdiffusion.

Am Fuß der Abb. 2 sind die Temperaturen eingetragen, bei welchen sich das α -Eisen in das β -Eisen und dieses dann bei noch höheren Temperaturen in das γ -Eisen umwandelt. Diese Umwandlungen, welche bei $t_1 = 768^\circ$ ($\alpha = 0,58$) einsetzen, sind eine Eigentümlichkeit des Eisens und müssen gegenüber dem Normalfall als Anomalien angesehen werden. Solche Modifikationsumwandlungen sind mit neuerlichen Revolutionen verknüpft, welche als Aktivierungen und Desaktivierungen in Erscheinung treten. In der Tat prägt sich ein solches Geschehen sowohl in der Rostkurve (Kurve A in Feld a) wie auch in der Löslichkeitskurve (Kurve A im Feld c) auf das deutlichste aus. Dieses Ergebnis muß als ein neuerlicher Beweis des HEDVALL'schen Satzes über die vorübergehende Aktivierung im Verlaufe von Modifikationsumwandlungen angesehen werden.

Zusammenfassung

Verschieden hoch vorerhitzte Eisenpulver werden in bezug auf ihre Geschwindigkeit zu rosten und sich in einer wäßrigen Eisen(III)-chloridlösung aufzulösen, geprüft. Die wesentlichsten Merkmale der beobachteten Rost-Kurven sind von der Eisensorte wenig abhängig. Bei den im Wasserstoffstrom vorerhitzten Proben zeigen sich Minima in der Rostgeschwindigkeit bei den auf 200°, 400° und 780° vorerhitzten und Maxima bei den auf 355°, 530° und 850° vorerhitzten Proben. Ähnliche Merkmale zeigen die Auflösungsgeschwindigkeiten in einer Eisen(III)-chloridlösung.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1942.

Über den Einfluß von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung von Calciumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure

[Reaktionen fester Stoffe: 128. Mitteilung¹⁾]

Von FRIEDRICH v. BISCHOFF

Mit 7 Abbildungen im Text

I. Fragestellung

Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, können durch die Gegenwart von Fremdgasen in bezug auf ihre Geschwindigkeit und wohl auch auf den Reaktionsweg verändert werden²⁾. Es handelt sich dabei in gewisser Beziehung um einen umgekehrten Fall der so gründlich untersuchten heterogenen Gaskatalyse. Im folgenden ist der Zerfall von Calciumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure auf seine Beeinflußbarkeit durch die Gegenwart von Fremdgasen experimentell geprüft worden.

Da für die zu untersuchende Reaktion nur Temperaturen zwischen 1000 und 1300° C in Betracht kommen, ist die Zahl der zu wählenden Fremdgase beschränkt; denn sie dürfen nicht nur mit den festen Komponenten chemisch nicht reagieren, sondern sollen auch selbst keine Zersetzung erleiden.

Ausgegangen wurde von einem molaren (1 : 1) Gemisch von Calciumsulfat und Kieselsäure als fester Phase, Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Schwefeldioxyd, feuchter Luft und Wasserdampf als Fremdgas. Nachdem die spezifische Wirkung der einzelnen Gase bei einer konstanten Temperatur (1100°) im gleichen Zeit-

¹⁾ 127. Mitteilung: Vgl. die vorhergehende Abhandlung von G. F. HÜTTIG u. K. ARNESTAD.

²⁾ Vgl. auch W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930), 65. — G. F. HÜTTIG u. K. STRIAL, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932), 249. — G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN, Kolloid-Z. **92** (1940), 9. — J. A. HEDVALL u. O. RUNEHAGEN, Naturwiss. **28** (1940), 429. — G. F. HÜTTIG, Mh. Chem. **69** (1936), 42.

abschnitt (4 Stunden) bei zwei Strömungsgeschwindigkeiten (2 und 4 Liter pro Stunde) geprüft war, sollte der Reaktionsverlauf innerhalb mehrerer Zeitabschnitte bei drei verschiedenen Temperaturen verfolgt werden. Als Maß für die erfolgte Zersetzung diente die ausgetriebene Menge von Schwefeltrioxyd.

II. Ausgangsstoffe

a) Calciumsulfat.

Für sämtliche Versuche wurde immer ein und dasselbe Präparat verwendet. Es stammte von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, G. m. b. H., Chemische Fabrik, Görlitz, Schlesien, und trug die Bezeichnung „Calcium sulfuricum præc. pur“. Wie die Analyse ergab, handelt es sich um ein sehr reines gefälltes Produkt. Es hatte folgende Zusammensetzung:

CaSO ₄ (aus der SO ₄ -Bestimmung berechnet)	79,27%
H ₂ O (als Glühverlust bei 800° C)	20,72%
Unlösliches + R ₂ O ₃	Minimale Spuren.

Da sich bei den ersten Versuchen ergab, daß die Versuchsergebnisse bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit einiges zu wünschen übrig ließen, wurde dazu übergegangen, nicht wasserhaltiges, sondern bei 800° entwässertes Calciumsulfat mit Kieselsäure zu mischen. Zu diesem Zwecke wurde ein geräumiges Platinschiffchen mit dem ursprünglichen Gips gefüllt und 4 Stunden lang im temperaturhomogenen Teil eines HERAEUS-Rohrofens mit Platinfolienwicklung bei 800° C vollkommen entwässert. Von diesem so erhaltenen Anhydrit wurde in immer der gleichen Weise so viel hergestellt, daß sämtliche Versuche damit durchgeführt werden konnten. Die in einem großen Pulverglas gesammelte Menge wurde in einer großen Porzellanreibschale gut verrieben, dann durch ein Sieb mit 10000 Maschen pro Quadratzentimeter gesiebt und in einem sehr gut verschlossenen Pulverglas mit Glasschliff für die Versuche aufbewahrt.

b) Kieselsäure.

Ebenfalls von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, G. m. b. H., Görlitz, wurde „Quarzsand gewaschen und geäugt für analytische Zwecke“ verwendet. Da das gelieferte Produkt viel zu grob war, wurde es auf der Achatmühle fein gemahlen und durch das 10000-Maschensieb gesiebt. Auch hier wurde gleich von vornherein eine entsprechend große Menge des Materials verarbeitet, damit alle Versuche mit ein und demselben Ausgangsstoff durchgeführt werden konnten. Das feine Quarzmehl wurde gut gemischt und gut verschlossen aufbewahrt. Seine Analyse ergab folgendes Resultat:

Glühverlust (inklusive Feuchtigkeit)	0,14%
SiO ₂	99,69%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,17%

c) Herstellung der Mischung.

Da bei vorherigem Mischen größerer Mengen der Ausgangsmaterialien wegen ihrer Verschiedenheit leicht Fehlerquellen durch Entmischung entstehen konnten, wurde eine bestimmte Arbeitsweise eingeschlagen, welche immer die

gleiche war, sobald neues Material zur Anwendung kam. Es wurde so verfahren, daß die für einen Versuch benötigten Mengen Calciumsulfat und Kieselsäure jedes für sich genau auf der analytischen Waage eingewogen wurden und in einem trockenen, sauberen Wägegläschen mit einem Glasstab, der zuvor zur Entfernung jeder Fettspur durch die Bunsenflamme gezogen und auskühlen gelassen wurde, gut vermischt wurden. Dann wurde der Glasdeckel auf den Schliff aufgesetzt und immer genau 10 Minuten von Hand aus tüchtig geschüttelt. Nach dem Überführen der Mischung in ein Platinschiffchen wurde dasselbe in einen auf 800° C aufgeheizten Muffelofen gestellt, um auch die geringsten vorhandenen Feuchtigkeitsmengen zu entfernen, und eine Stunde darin belassen. Nach dem Erkalten enthielt das Schiffchen die Mischung, wie sie für den Beginn aller Versuche gewünscht und immer auf die gleiche Weise vorbereitet wurde.

d) Fremdgase.

1. Luft. Ein großer Gasometer wurde mit Luft gefüllt, und dieselbe durch einen Chlорcalciumturm sowie eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet.

2. Sauerstoff. Der Sauerstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und auf die gleiche Weise gereinigt wie bei 1. unter Luft angegeben.

3. Stickstoff. Der Stickstoff wurde ebenfalls einer Stahlflasche entnommen. Er enthielt etwa 3% Sauerstoff, welche durch Überleiten über glühendes Kupferdrahtnetz entfernt wurden. Außerdem befand sich in dem Ofen eine Schicht Kupferoxyd, um eventuell vorhandenen Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Am Schluß befand sich, wie bei der Luftreinigung, der CaCl_2 -Turm und eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure.

4. Argon. Die Reinigung des Argons wurde ebenso wie unter Stickstoff angegeben bewerkstelligt.

5. Schwefeldioxyd. Das Schwefeldioxyd wurde einer Stahlflasche entnommen und bei seiner Verwendung lediglich getrocknet.

6. Feuchte Luft. Durch Einleiten von Luft in einen Kolben, der mit ausgekochtem destilliertem Wasser gefüllt und auf eine bestimmte Temperatur in einem Wasserbade erwärmt wurde, wurde ein bei dieser Temperatur mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom erhalten. Damit es zu keiner Kondensation des aufgenommenen Wasserdampfes kam, wurden die kurzen Leitungen gut isoliert und vor Einleiten in die Apparatur in einem Kupferrohr-Überhitzer erwärmt. Der Luftstrom wurde, der bei der bestimmten Temperatur aufgenommenen Menge Wasserdampf Rechnung tragend, immer so geregelt, daß die gesamte Gasströmungsgeschwindigkeit jener beim Arbeiten mit trockener Luft entsprach.

Gearbeitet wurde mit

- 6a) Luft bei 40° C mit Wasserdampf gesättigt ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ mm Hg}$),
- 6b) Luft bei 80° C mit Wasserdampf gesättigt ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 355 \text{ mm Hg}$),
- 6c) Luft bei 90° C mit Wasserdampf gesättigt ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 525 \text{ mm Hg}$).

7. Wasserdampf. Als einfachste und sicherste Weise zur Herstellung eines konstanten Wasserdampfstromes wurde das direkte Eintropfen von Wasser in den Ofen gefunden. Der durch eine Bürette mit langem Regulierhahn geregelte Wasserzufluß wurde auf einem breiten Quarzschildchen, das sich in dem der Bürette zugekehrten geheizten Ofenrohrende befand, zum Verdampfen gebracht. Der so erhaltene Wasserdampfstrom war sehr gleichmäßig und konnte sicher geregelt werden.

III. Experimentelle Anordnungen

Zur Ausführung der orientierenden Vorversuche diente ein Tiegelofen mit Platindrahtwicklung, in welchem Temperaturen bis 1200°C erreicht werden konnten. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Platintiegel, welcher in den Tiegelofen gestellt wurde, erhitzt. Durch den Tiegeldeckel aus Schamotte wurde zur Temperaturmessung durch das hierzu vorgesehene Loch ein Thermoelement geschoben und an einem Millivoltmeter abgelesen. Nach der vorgesehenen Reaktionsdauer wurde der Platintiegel herausgenommen und nach dem Erkalten sein Gewicht festgestellt. Aus der Differenz zu seinem Ausgangsgewicht vor dem Einsatz in den Ofen wurde die prozentuale Zersetzung berechnet.

Zur Ausführung der Hauptversuche wurde ein HERAEUS-Rohrofen mit Platinfolienwicklung verwendet. Die Länge des Ofens betrug 60 cm und der innere Durchmesser des Heizrohres war für Einlegerohre von 50 mm äußerem Querschnitt bestimmt. Die Einlegerohre bestanden aus Pythagorasmasse und

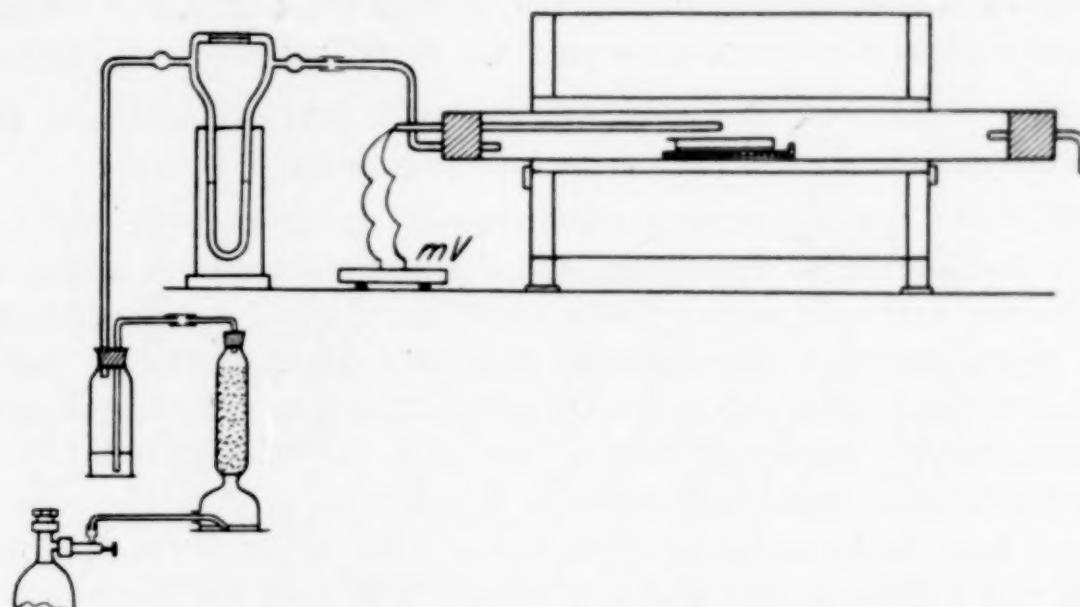


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung

waren absolut gasdicht. Ihr lichter Durchmesser betrug 46 mm und ihre Länge 120 cm, so daß die Enden zu je 30 cm aus dem Ofen herausragten. Diese Enden wurden durch elektrisch geheizte Manschetten erwärmt, um Kondensationen, insbesonders bei den Versuchen mit Wasserdampf, zu verhindern.

Die Temperatur im Innern der Rohrenden des Versuchsrohres betrug 110°C . Die Rohrenden des Einlegerohres waren mit Gummistopfen versehen, welche entsprechend durchbohrt waren. Auf der Seite der Gasableitung war eine einfache Bohrung für ein 8-mm-Glasrohr, durch welches das Gas der Apparatur entströmte. Auf der Seite der Gaszuleitung hatte der Gummistopfen anfangs zwei, später bei den Wasserdampfversuchen drei Bohrungen. Durch eine Bohrung führte das Gaszuleitungsrohr, das rechtwinkelig abgebogen für das Einleiten des Fremdgases bestimmt war. Die zweite Bohrung diente zur Führung des Pt/PtRh-Thermoelementes, das 1 m lang in einem Schutzrohr aus Pythagorasmasse bis in die Mitte des heißen Ofens reichte.

Als Reaktionsgefäß diente ein Schiffchen aus Platin. Es hatte einen rechtwinkeligen Querschnitt und war 2 cm breit, 1 cm hoch und 8 cm lang. Diese Dimensionen gestatteten dem Fremdgas weitgehend auf das Reaktionsgut ein-

zuwirken. Da immer die gleichen Einwaagen genommen wurden und eine gleichmäßige Arbeitsweise eingehalten wurde, waren die Bedingungen für die Gas-einwirkung bei allen Versuchen dieselben. Das Schiffchen stand im Rohr auf einer Schamotteunterlage.

Die Fremdgase wurden über einen Strömungsmesser, der für jedes angewendete Gas und für die erforderlichen Geschwindigkeiten geeicht war, dem Ofen zugeführt. Bei den Versuchen mit Wasserdampf wurde die Strömungsgeschwindigkeit, wie S. 12 beschrieben, durch Zutropfen von flüssigem Wasser aus einer Bürette in den Ofen geregelt.

Beschreibung eines Versuches

2 Stunden bevor durch Aufheizen des Ofens die gewünschte Reaktions-temperatur erreicht war, wurde mit dem Durchspülen der ganzen Apparatur mit Fremdgas begonnen. Bei lebhafter Spülgeschwindigkeit genügte diese Zeit zur vollständigen Verdrängung der letzten Spuren von Luft aus der Apparatur. Gleichzeitig wurden die Heizmanschetten der Reaktionsrohrenden eingeschaltet.

1,5854 g Calciumsulfat wurden mit genau 0,6994 g Kieselsäure gemischt und im Platinschiffchen gleichmäßig in lockerem Zustand verteilt.

Nun wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs am Reduzier-ventil der Stahlflasche so eingestellt, daß der Strömungsmesser genau auf dem entsprechenden Teilstrich zeigte. Dann wurde der Stöpsel des Einlegerohres mit dem Gasableitungsrohr abgenommen und das Platinschiffchen auf seiner Schamotteunterlage rasch gegen den Gasstrom in den noch außerhalb des Ofens befindlichen Teil des Rohres geschoben. Nachdem das Schiffchen mit der Unterlage angewärmt war, begann das weitere Einschieben in den Ofen, das bis zur endgültigen Lage in der temperaturhomogenen Zone in der Mitte des Ofens stets innerhalb von 2 Minuten durchgeführt wurde. Von jetzt ab wurde die Temperatur und der Stand des Strömungsmessers alle 10 Minuten notiert und zwischen-durch, wenn nötig, reguliert. Die Temperatur des Ofens war bei 1100°C ohne weiteres auf $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ konstant zu halten, was peinlich beachtet werden mußte. 5 Minuten vor Beendigung des Versuches wurde das manchmal am Ende des Rohres kondensierte SO_3 durch Fächeln mit einem Bunsenbrenner beseitigt und dann das Schiffchen mit einem langen Eisenhaken durch Ziehen an der Schamotte-unterlage rasch herausgenommen und in einen Exsikkator gestellt. Nach dem Erkalten wurde gewogen.

Zahlenbeispiel

Anfangsgewicht	32,6086 g
Endgewicht	32,3406 g
Ausgetriebene Menge SO_3	0,2680 g

Hieraus berechnet sich für 1 Mol angewendetes Calciumsulfat der Zerfall in Molen zu **0,5873**.

Für die einzelnen Versuche unterschied sich die Arbeitsweise außer in den abgeänderten Anordnungen, welche sich für die verschiedenen Fremdgase natur-gemäß ergibt, lediglich dadurch, daß die Reaktionsdauer, die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit der Gase variiert wurde.

IV. Versuchsbedingungen und Ergebnisse

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß der Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$) bei 800°C vollständig entwässert wird, während die Abspaltung von SO_3 erst bei Temperaturen zwischen 1100 — 1200°C wahrnehmbar ist. Ferner wurde gefunden, daß in Anwesenheit von Kieselsäure (1:1) das Calciumsulfat bei 800°C ebenfalls kein SO_3 abspaltet, vielmehr tritt dies erst bei Temperaturen knapp unterhalb 1000°C allmählich ein.

Bei den Hauptversuchen wurde zunächst der spezifische Einfluß verschiedener Fremdgase auf die thermische Zersetzung von

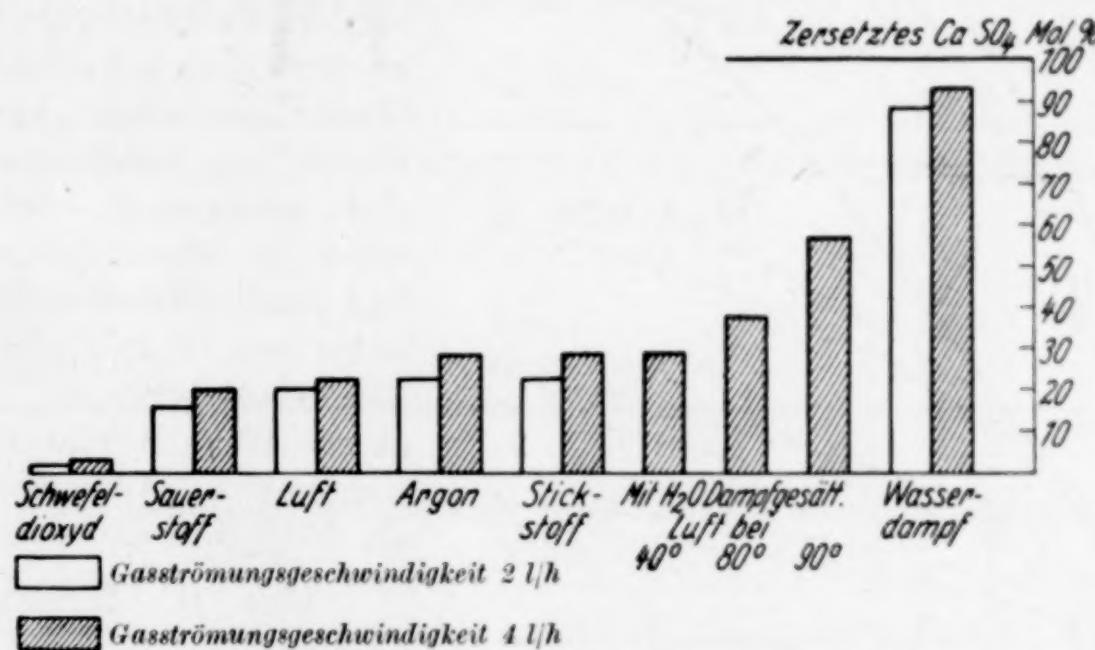


Abb. 2. Übersicht über die Ergebnisse

Calciumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure geprüft. Gearbeitet wurde zunächst nur bei 1100°C , einer Zersetzungsdauer von 4 Stunden und einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 4 Litern pro Stunde. Um auch den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Fremdgases zu prüfen, wurden die gleichen Versuche auch mit der Geschwindigkeit von 2 Litern pro Stunde ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Für den Zersetzungsvorlauf innerhalb mehrerer Zeitabschnitte bei den Temperaturen 1050 , 1100 und 1150°C , sowie einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 2 Litern pro Stunde, erhalten wir für Luft, Wasserdampf und Stickstoff das in Abb. 3 dargestellte Bild. Die Versuchsreihen für Argon geben Resultate, die sich nur wenig von den mit Stickstoff erhaltenen unterscheiden, so daß auf ihre Darstellung hier verzichtet wird.

Um sich ein Bild davon zu machen, inwieweit die Austreibung des Schwefeltrioxyds aus dem Reaktionsgemisch an eine chemische Umsetzung der beiden Komponenten gebunden ist, wurden einige Reaktionsprodukte durch chemische Analyse und röntgenspektroskopische Aufnahmen untersucht.

Bei der chemischen Analyse wurde der Anteil des nicht umgesetzten Quarzes bestimmt. Es wurde so verfahren, daß das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure zersetzt, auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Auflösung des Gipes erwärmt und filtriert wurde. Dann versetzte man mit 5%iger Sodalösung und digerierte 2 Stunden auf dem Wasserbad zwecks Auflösung der umgesetzten Kieselsäure. Hierauf wurde filtriert, mit sodahaltigem Wasser gewaschen und zum Schluß mit verdünnter Salzsäure nachgespült. Schließlich wurde im Platintiegel verascht und durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure die Kieselsäure bestimmt. Auf die gleiche Weise wurde ein nicht umgesetztes Ausgangsgemisch als Blindprobe untersucht.

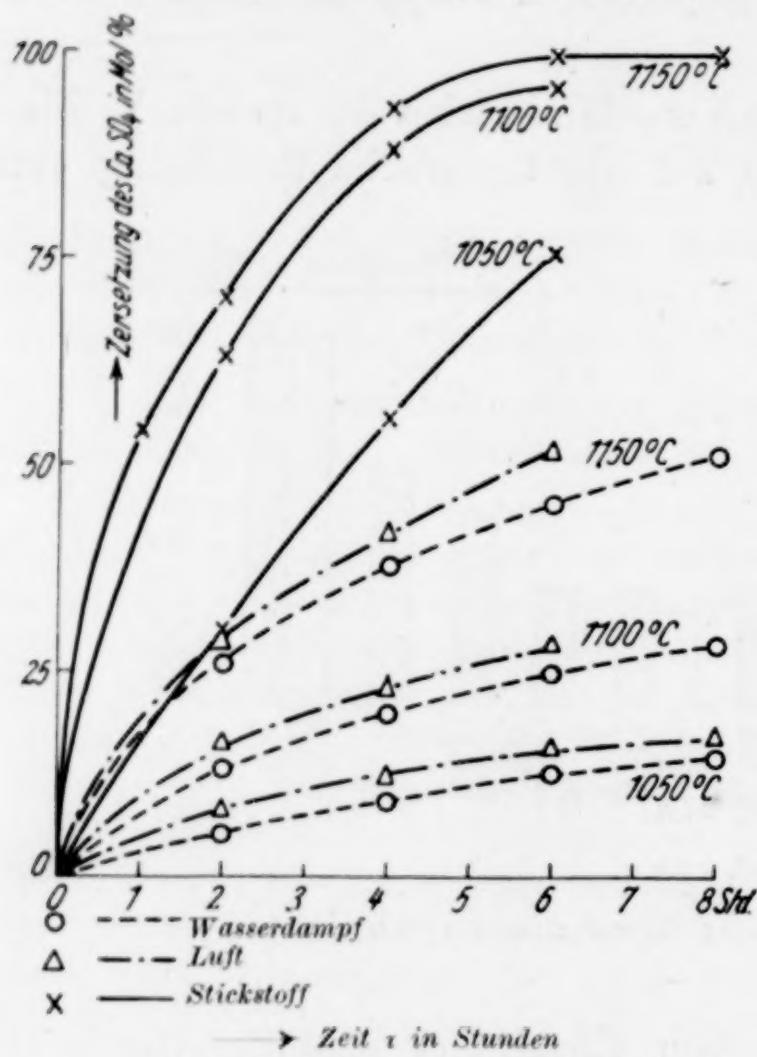


Abb. 3. Einfluß der Zeit

stanz umgerechnet) von 71,47%, welcher 28,53% umgesetztem Quarz entspricht.

Ferner wurde z. B. ein der SO₃-Abgabe nach vollständig zersetzes Produkt analytisch untersucht. Es war dies das in Abb. 3 im H₂O-Dampfstrom erhitze Produkt, welches zu 99,57% zersetzt war. Die chemische Analyse ergab 3,18% nicht umgesetzten Quarz, somit 96,82% umgesetzte Kieselsäure.

Die Blindprobe ergab einen Fehlbetrag von 1% Kieselsäure, nämlich statt 100 nur 99,0%, was mit einer gewissen Löslichkeit des Quarzpulvers in der Sodalösung zu erklären ist.

Die vorliegenden Resultate der chemischen Analyse zeigen somit, daß die Kieselsäure weitgehend an der chemischen Reaktion teil-

nimmt, und zwar im Molverhältnis 1:1, d. h. unter Bildung von Metasilikat.

Die röntgenographischen Aufnahmen zeigten deutlich das mit steigendem Umsatz zunehmende Schwinden der Quarzlinien. Wollastonitlinien waren nicht mit Sicherheit zu erkennen; das Kristallwachstum scheint demnach in den Reaktionsprodukten nicht sehr weit fortgeschritten zu sein.

Über die Wirkung von Wasserdampf auf reines Calciumsulfat (ohne SiO_2 -Zusatz) wurden einige Versuche angestellt. Die Zersetzungsdauer betrug immer 4 Stunden, die Gasströmungsgeschwindigkeit 2 Liter/Stunde. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1. Danach wird die Zersetzung durch Wasserdampf beschleunigt.

Tabelle 1

Gas	Temperatur in °C	Zersetzung in Mol-%
Luft	1150	0,09
Wasserdampf . . .	1150	0,94
Luft	1200	0,61
Wasserdampf . . .	1200	4,27

V. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit

Auf den von G. TAMMANN¹⁾, J. A. HEDVALL²⁾ und H. BRAUNE³⁾ gegebenen Grundlagen fußend, zeigte W. JANDER⁴⁾ durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in einem pulverförmigen Gemenge zweier Kristallarten, daß diese Reaktionen auf Diffusionsvorgängen beruhen. Er gibt hierfür bei isotherm geleiteter Reaktion folgende Formel an:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = k' \tau. \quad (1)$$

Darin bedeutet τ die Zeit, x den prozentualen Umsatz und k' eine Konstante, die durch den Diffusionskoeffizienten und den Radius der Körner bestimmt ist. k' läßt sich aus Gleichung (1) einfach berechnen, indem man den links stehenden Ausdruck durch die Zeit τ dividiert. Graphisch bildet k' den Tangens des Neigungswinkels, den in einem Koordinatensystem mit τ als Abszisse und

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 141; 149 (1926), 21.

²⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. ab Bd. 122.

³⁾ H. BRAUNE, Z. physik. Chem. Abt. I 110 (1924), 147.

⁴⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 1.

dem Ausdruck $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2$ als Ordinate die resultierende Gerade mit der Abszissenachse einschließt.

In Tabelle 2 sind für sämtliche Versuche die k' -Werte eingetragen. In Abb. 4 und 5 ist an zwei Beispielen gezeigt, daß die Geradlinigkeit gewahrt und somit die JANDER'sche Formel gut anwendbar ist.

Tabelle 2

t° C	k'	q in Kcal	C	
1050	0,00039	58,21	13,972	Versuche mit Luft (Index L)
1100	0,00146			
1150	0,00600			
1050	0,00046	58,87	15,569	Versuche mit Stickstoff (Index N)
1100	0,00193			
1150	0,00880			
1050	0,00046	57,63	14,096	Versuche mit Argon (Index Ar)
1100	0,00185			
1150	0,00821			
1050	0,03250	29,35	7,664	Versuche mit Wasserdampf (Index H ₂ O)
1100	0,08520			
1150	0,14100			

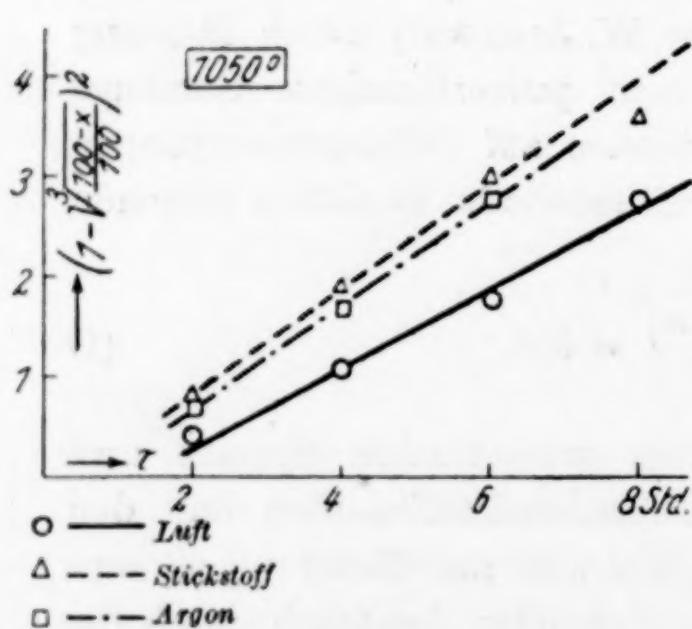


Abb. 4
Prüfung der JANDER'schen Gleichung

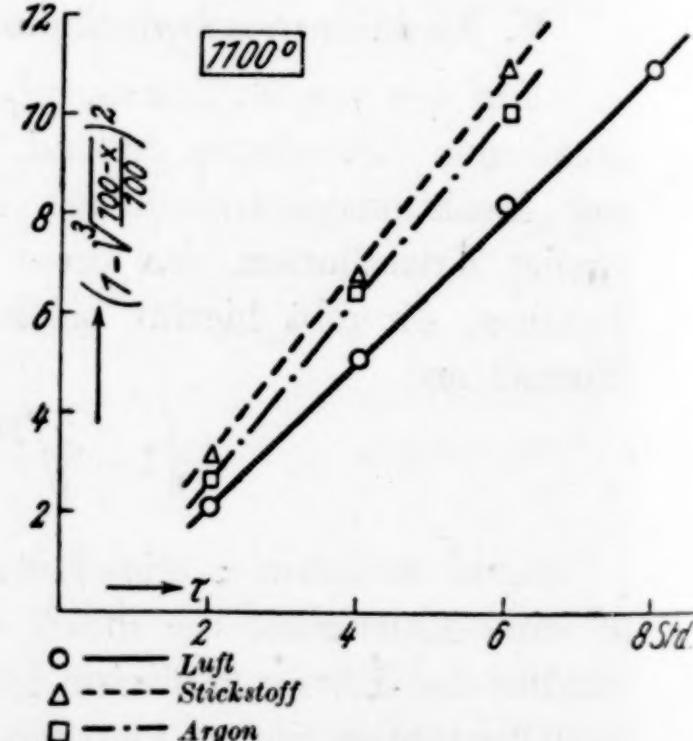


Abb. 5
Prüfung der JANDER'schen Gleichung

Für die Temperaturabhängigkeit gilt nach dem ARRHENIUS'schen Gesetz die bekannte Beziehung:

$$\ln k' = C - \frac{q}{RT} \quad (2)$$

In Tabelle 2 sind für alle ausgeführten Versuche die Temperaturinkremente q und die Integrationskonstanten C zusammengestellt. Gleichung (2) nimmt demnach für die einzelnen Beispiele folgende Werte an:

- a) für Luft $\ln k_L = 13,972 - \frac{29,107}{T}$ bzw. $k_L = 1,17 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{29,107}{T}}$
- b) für Stickstoff $\ln k_N = 15,569 - \frac{29,435}{T}$ bzw. $k_N = 5,777 \cdot 10^6 e^{-\frac{29,435}{T}}$
- c) für Wasserdampf $\ln k_{H_2O} = 7,664 - \frac{14,674}{T}$ bzw. $k_{H_2O} = 2,130 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{14,674}{T}}$.

Abb. 6 zeigt, daß die $\ln k$ Werte gegen $1/T$ Geraden ergeben, wie es die ARRHENIUS'sche Gleichung verlangt.

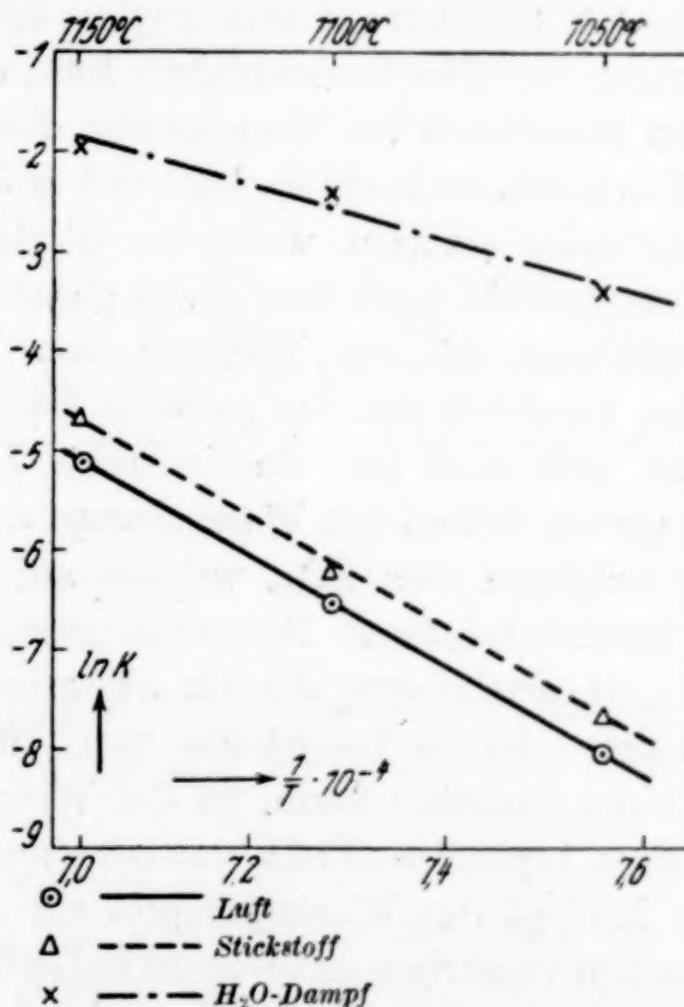


Abb. 6. Prüfung der ARRHENIUS'schen Gleichung

VI. Besprechung der Ergebnisse

Die thermische Zersetzung von Calciumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure kann durch verschiedene Fremdgase wesentlich beeinflußt werden. Der Abb. 2 entnimmt man ohne weiteres, daß für die gleiche Temperatur und die gleiche Versuchsdauer zwischen den einzelnen Gasen in ihrer Wirkung bedeutende Unterschiede bestehen.

Die außerordentlich geringe Zersetzung bei Gegenwart von Schwefeldioxyd ist so zu erklären, daß SO_2 das chemische Gleichgewicht beeinflußt und so den thermischen Zerfall des Calciumsulfates verzögert. Ähnlich, aber in weitaus schwächerem Maße, wirken Sauerstoff und somit auch die Luft. Sauerstoff hemmt den Zerfall von SO_3 nach der Gleichung $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}_2$ und der Abtransport des gebildeten SO_3 erfolgt schwerer als jener von SO_2 . Dementsprechend kann man Schwefeldioxyd und Sauerstoff nicht als Fremdgase, sondern als Reaktionspartner ansehen, die das Zersetzungsgleichgewicht beeinflussen. Da dies jedoch definitionsgemäß nicht der Fragestellung entsprach, wurden bei den weiteren Versuchen diese beiden Gase nicht mehr angewendet. Trotzdem die sauerstoffhaltige Luft von dieser Wirkung nicht ausgenommen werden kann, wurde sie für die nachfolgenden Versuche zu Vergleichszwecken mit herangezogen. Bei Stickstoff und Argon fällt jede Möglichkeit der Beeinflussung der Gleichgewichtslage fort; der ganz geringe Unterschied in den Resultaten bei Verwendung dieser beiden Gase, der sich bei den Versuchen stets ergab, läßt sich wohl nur durch die verschiedene Gasdiffusion erklären, wobei der Stickstoff mit seinem niedrigeren Molekulargewicht auch hier etwas günstiger wirken mag.

Besonders auffallend ist die Wirkung von Wasserdampf, welche zunächst im Vergleich mit den anderen Gasen an Abb. 2 betrachtet sei. Es ist wohl auch hier eine indirekte Beeinflussung des Gleichgewichtes gegeben, indem der Wasserdampf auf das SO_3 einen Zug ausübt, ganz entgegen dem SO_2 , welches auf das System gedrückt hat. Wir können bei dieser Betrachtungsweise beim Wasserdampf von einer „Saugwirkung durch chemische Affinität“ sprechen. Da bei dieser hohen Temperatur von 1100°C jedoch Verbindungsbildung nicht eintreten kann, ist die Wirkung des Wasserdampfes als die eines typischen Katalysators anzusehen.

Wie groß der Einfluß des Wasserdampfes auf die Reaktion ist, sieht man auch aus den Versuchen mit feuchter Luft von steigendem Wasserdampfgehalt in Abb. 2 (S. 15). Zur besonderen Übersicht dieser Erscheinung ist in Abb. 7 die Zerfallsreaktion in Abhängigkeit von der Wasserdampftension gezeichnet. Man sieht, daß sich eine niedrige Tension von 55 mm/Hg sofort stark auswirkt, bei weiterem Anstieg der Wasserdampftension ist die Zersetzung etwas langsamer aber im stetigen Ansteigen, um sich bei 355 mm nochmals zu beschleunigen und in fast linearem Anstieg bis 760 mm, also in reinem Wasserdampf, den 4,2-fachen Wert der Trockenreaktion zu erreichen.

Aus der Abb. 2 sind weiterhin die Unterschiede zu ersehen, die sich bei jedem Gas für zwei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten ergibt. Wenn auch bei einer Verdoppelung der Fremdgasgeschwindigkeit die Zerfallswerte des Calciumsulfates in der gleichen Größenordnung verbleiben, so ist doch zu erkennen, daß zur Erzielung einer guten Reproduzierbarkeit die Strömungsgeschwindigkeit peinlich konstant gehalten werden muß, worauf auch bei den Versuchen stets geachtet wurde.

Die Abb. 3 (S. 16) zeigt den zeitlichen Verlauf der Zersetzung innerhalb mehrere Stunden bei verschiedenen Fremdgasen.

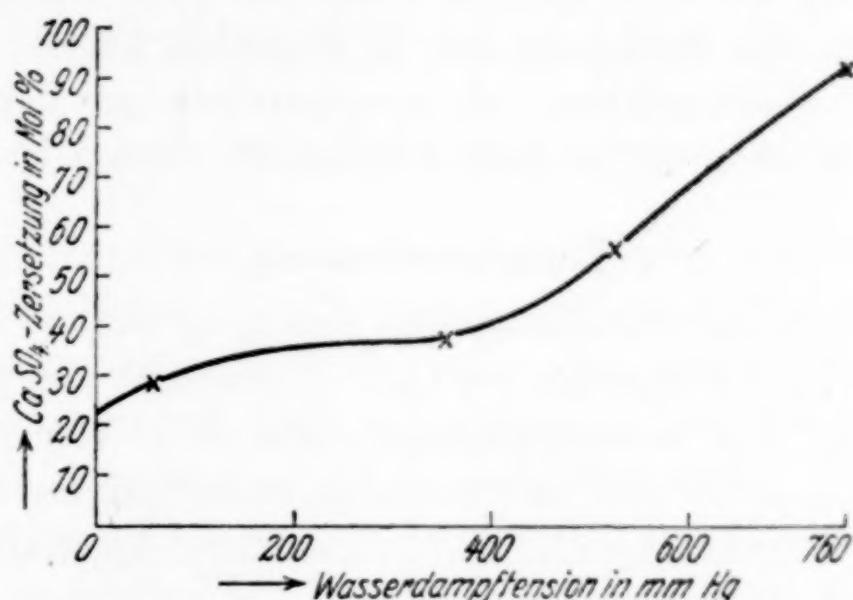


Abb. 7. Einfluß der Wasserdampftension

Hier ist die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu erkennen; Unterschiede von 50° C, d. h. 5% der Reaktions temperatur, machen oft 100% im Resultat aus.

Daß die Saugwirkung des Wasserdampfes allein den großen Effekt bei der vorliegenden Reaktion nicht ausmacht, beweisen die Zahlen der Tabelle 1, welche beim Untersuchen von reinem CaSO₄ (ohne SiO₂-Zusatz) erhalten wurden. Die Zugabe von Kieselsäure, welche das SO₃ „herausdrückt“, und zwar wie festgestellt wurde, innerhalb einer chemischen Reaktion, die zum Calciummetasilikat führt¹⁾, ist natürlich vor allem erforderlich. Für diese Reaktion im festen Zustand zwischen Calciumsulfat und Kieselsäure kann man sich verschiedene Mechanismen denken, nach welchem dieselbe abläuft. Am zweckmäßigsten schien hier die von W. JANDER entwickelte Vorstellungsweise am Platze, deren gute Anwendbarkeit die Abb. 4 und 5 zeigen.

¹⁾ Vgl. die gegenteilige Aussage von ADADUROW, Chem. Zbl. 33, I. 1242.

Prüft man die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten im ARRHENIUS'schen Koordinatensystem auf ihre Temperaturabhängigkeit, so zeigt Abb. 6, wie gut auch hier die Geradlinigkeit gewahrt ist. Die Neigung der Wasserdampfgeraden zeigt sich von den übrigen stark abweichend, was mit dem kleineren q -Wert zusammenhängt. Die Wirkung des Wasserdampfes liegt mit ihrer großen Herabsetzung des Temperaturinkrementes günstig für die Diffusionsverhältnisse und hat damit die größere Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Herrn Prof. Dr. G. F. HÜTTIG danke ich an dieser Stelle auf das herzlichste für die Förderung der vorliegenden Arbeit, welche, hier auszugsweise wiedergegeben, als Doktorarbeit an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag eingereicht worden ist.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Zersetzung von CaSO_4 in Gegenwart von SiO_2 im molaren (1 : 1) Verhältnis bei 1100°C innerhalb von 4 Stunden in Luft, SO_2 , N_2 , O_2 , wasserdampfgesättigter Luft von 40, 80, 90°C und Wasserdampf bei den Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 und 4 Litern pro Stunde geprüft. Rohmaterialien, Apparatur und Versuchsbedingungen werden beschrieben.

2. Der Reaktionsverlauf innerhalb 1, 2, 4, 6 und 8 Stunden wird bei 1050 , 1100 und 1150°C für Luft, Stickstoff, Argon und Wasserdampf mit der Gasströmungsgeschwindigkeit von 2 Liter pro Stunde geprüft.

3. Es wurde festgestellt, daß der Reaktionsablauf im festen Zustand zwischen CaSO_4 und SiO_2 zur Calciumsilikatbildung führt.

4. Die Anwendung der JANDER'schen Formel war gut möglich. Ebenso war die Temperaturabhängigkeit nach dem ARRHENIUS'schen Gesetz darstellbar.

5. Als günstigstes Medium (Gasphase) für die Reaktion wurde Wasserdampf festgestellt.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1942.

Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von Eisenoxyd mit Wasserstoff unter Zusatz kleiner Mengen von Fremdgasen

[Über Reaktionen fester Stoffe: 129. Mitteilung¹⁾]

Von KARL SEDLATSCHEK

Mit 7 Abbildungen im Text

Bei der Herstellung von Ferrum reductum aus Eisenoxyd und Wasserstoff im Betrieb der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt fanden K. ANDRICH und W. STEPHAN, daß durch einen Zusatz von Chlor zum Wasserstoff oder von Chloriden zum Eisenoxyd die Reduzierbarkeit desselben erheblich verbessert wird.

Die vorliegende Arbeit hatte die Aufgabe, diesen Einfluß von Chlor bzw. anderen Fremdgasen, das heißt Gasen, die an der Reduktion selbst nicht teilnehmen, zu untersuchen und womöglich zu erklären. Die Untersuchungen wurden so durchgeführt, daß das Eisenoxyd mit Wasserstoff allein bei verschiedenen Temperaturen reduziert wurde, dann wurde unter sonst gleichen Bedingungen die Reduktion unter Zusatz kleiner Mengen von Fremdgasen durchgeführt und durch Analyse der Reduktionsprodukte der Einfluß dieser Fremdgase auf die Reduktion festgestellt.

Die Auswertung dieser Untersuchungen zeigte ähnliche Ergebnisse wie eine Reihe von anderen Arbeiten^{1) 2) 3) 4) 5) 6)}, die in den letzten Jahren am Institut für anorganische und analytische Chemie, Prag, durchgeführt wurden und die die Beeinflussung von Reaktionen fester Stoffe durch Fremdgase aufklären sollten.

¹⁾ 128. Mitteilung vgl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. H. KOSTERHON, Kolloid-Z. 89 (1939), 202.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. G. MARKUS, Kolloid-Z. 88 (1939), 274.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN, Kolloid-Z. 92 (1940), 9.

⁵⁾ G. F. HÜTTIG, Angew. Chem. 52 (1940), 35.

⁶⁾ G. F. HÜTTIG, S. CASSIRER u. E. STROTZER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42 (1936), 215.

Ausgangsmaterial

Für alle Reduktionen wurde das gleiche Eisenoxyd verwendet, das aus Eisenhydroxyd hergestellt war; leider waren über Fällungsbedingungen, Glühtemperatur und Glühdauer nähere Angaben nicht zu erhalten. Die Analyse dieses Eisenoxydes, die im Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt durchgeführt wurde, ergab folgende Zusammensetzung:

$\text{SO}_4 < 0,09\%$; Li, Na, K $< 0,01\%$; Mn, Si Spuren; Mg, Ba, Cl nicht nachweisbar.

Siebanalyse: Es wurden aufgehalten vom Sieb 4900 Maschen/cm² 2%, Sieb 10000 Maschen/cm² 86%, Sieb 16900 Maschen/cm² 10%.

Vor der Durchführung der Reduktionen wurde das Eisenoxyd 10 Stunden bei 110° getrocknet und dann 6 Stunden auf einer Schüttelmaschine geschüttelt.

Der für die Reduktionen verwendete Wasserstoff wurde einer 40-Liter-Bombe entnommen. Für alle Reduktionen genügte eine Füllung, so daß alle mit dem gleichen Wasserstoff durchgeführt wurden. Die zugesetzten Fremdgase wurden auf folgende Weise hergestellt und getrocknet:

Chlor: Würfelaus karbonatfreiem Gips und Kaliumpermanganat wurden im KIPP'schen Apparat durch verdünnte Salzsäure zersetzt, das entstehende Chlor wurde durch ein mit feuchtem Permanganat gefülltes Rohr geleitet und mit Calciumchlorid getrocknet.

Chlorwasserstoff wurde durch Zufließen von konzentrierter Schwefelsäure zu rauchender Salzsäure entwickelt und mit Calciumchlorid getrocknet.

Brom: Verwendet wurde das Brom pro analysi von MERCK. Trocknungsmittel war wasserfreies Calciumbromid.

Bromwasserstoff: Bei den Reduktionen unter Zusatz von Bromwasserstoff wurde dem Wasserstoff Brom zugesetzt. Durch Überleiten über glühenden Platinkontakt bildete sich Bromwasserstoff.

Schwefeldioxyd: Das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Ammoniak wurde durch Erhitzen von konzentrierter Ammoniaklösung hergestellt und über fester Kalilauge getrocknet.

Stickstoffoxyd wurde durch Eintropfen einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit in eine salzaure Lösung von Eisen(II)-sulfat hergestellt und mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet.

Arbeitsmethode

Die Reduktionen wurden in einem Drehrohrofen (Abb. 1) durchgeführt.

Das Heizrohr bestand aus einem Eisenrohr, das mit der Heizspirale umwickelt war und über einen Widerstand auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. In dieses Eisenrohr waren zwei flache Ringe aus Hartporzellan eingelassen, die als Lager für das zweite, drehbare Eisenrohr dienten. Dieses Eisenrohr war vorn mit einem Zahnrad vernietet und wurde über ein Getriebe von einem Elektromotor E angetrieben, der dem Rohr eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 16,5 Umdrehungen in der Minute gab. Die Porzellanlager

wurden mit Graphitstaub geschmiert. Der Abstand zwischen Drehrohr und Heizrohr betrug 4 mm. Das innere Eisenrohr nahm das für die Reduktionen verwendete Rohr aus Pythagoras-Masse auf. Um die Lage dieses Rohres festzulegen, war genau in der Mitte des Eisenrohres ein Eisenring angesetztet, bis zu dem das Rohr bei allen Reduktionen eingeschoben wurde. Das Thermoelement reichte bis an diesen Ring und damit bis an den Boden des Reduktionsrohres heran.

Bevor die Reduktion begonnen wurde, wurde durch halbstündiges Einleiten von Wasserstoff in das kalte Pythagoras-Rohr die Luft aus ihm verdrängt, dann wurde es innerhalb von 2 Sekunden in den Ofen eingeschoben und der Ofen in Drehung gesetzt. Dieser Zeitpunkt wurde als Beginn der Reduktion gerechnet.

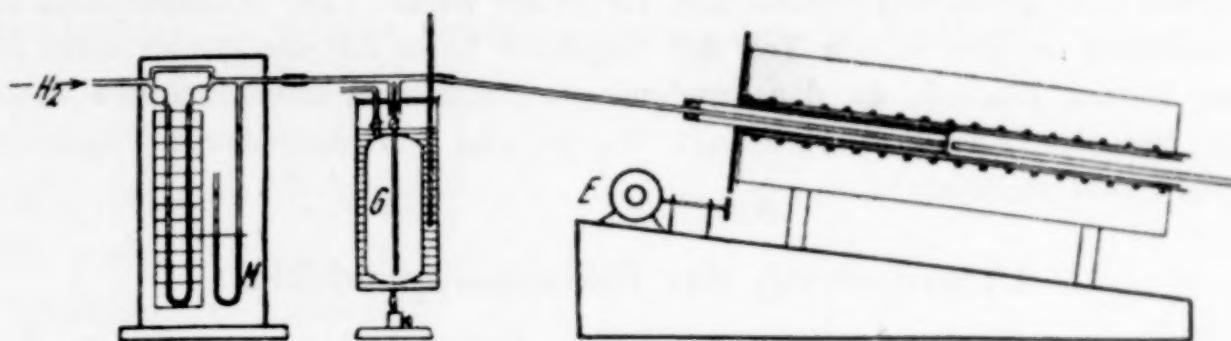


Abb. 1. Drehrohrofen

Die Temperatur des Ofens sank durch das Einführen des Rohres um 8—10°, erreichte aber nach 15 Minuten wieder die ursprüngliche Höhe. Bei den Reduktionen unter Zusatz von Fremdgasen wurde in dem Augenblick, in dem der Ofen in Bewegung gesetzt wurde, der Hahn des Gaszuteilungsapparates geöffnet. War das Ende der Reduktionszeit gekommen, so wurde der Elektromotor abgestellt, das Rohr in einem Zuge aus dem Ofen gezogen und auf eine Asbestplatte gelegt, auf der es unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff abkühlte. Nach dem Abkühlen wurde das Reduktionsprodukt möglich quantitativ dem Rohr entnommen, in einer Porzellanschale vorsichtig zerdrückt und dann in ein Pulverglas eingefüllt. Das Zerdrücken war notwendig, um für die quantitativen Untersuchungen Durchschnittsproben zu bekommen, da bei Temperaturen über 500° das Eisenpulver bereits gesintert war.

Da die Reduktion in hohem Maße von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist, wurde der Wasserstoff nach der Reinigung und Trocknung durch einen geeichten Strömungsmesser geschickt.

Während einer Reduktion ließ sich die Wasserstoffmenge auf $\pm 1\%$ konstant halten. Hinter dem Kapometer trat der Wasserstoff in ein T-Rohr ein, in das das kapillare Rohr des Gaszuteilungsapparates mündete, um dann, mit dem Fremdgas gemischt, in das aus schwerschmelzbaren Glas bestehende Einleitungsrohr einzutreten. Das Glasrohr wurde so in das Reduktionsrohr eingeführt, daß es bis an den Boden mit einem Spielraum von 2—3 mm reichte. Das Hineindiffundieren der Luft in das Reduktionsrohr wurde dadurch verhindert, daß es durch einen Korkstopfen mit zentraler Bohrung verschlossen war. Um den Druck im Zuleitungsrohr und eine etwaige Verstopfung dieses Rohres durch eingedrungenes Eisenoxyd festzustellen, stand es mit einem neben dem Kapometer montierten Manometer *M* in Verbindung.

Der Gaszuteilungsapparat *G* hatte die Aufgabe, dem Wasserstoff die kleinen, aber genau bekannten Mengen von Fremdgasen zuzumischen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wurde die thermische Ausdehnung der Gase ausgenutzt. Das Gefäß *G* wurde mit dem betreffenden Gas gefüllt, dann das Wasser des Becherglases erwärmt und so ein Teil des Gases dem Wasserstoff zugesetzt. Während im allgemeinen die Gase außerhalb des Apparates erzeugt, gereinigt und getrocknet und dann in den Apparat eingeleitet wurden, ging man beim Brom so vor, daß man das Gefäß mit flüssigem Brom füllte und erwärme, so daß die Luft durch den Bromdampf verdrängt wurde. Die Kondensation des Bromdampfes in dem kalten Teil der Kapillare hatte auf die quantitative Zuteilung keinen Einfluß, da das kondensierte Brom vom nachfolgenden Bromdampf aus der Kapillare verdrängt wurde und auf der oberen Fläche des Kapillarrohres verdampfte.

Untersuchung der Reduktionsprodukte

Um den Verlauf der Reduktion festzustellen, wurde in den Reduktionsprodukten der Gehalt an metallischem Eisen, das Gesamteisen, und bei den unter Zusatz von Fremdgasen reduzierten Eisenpulvern die Menge des in ihnen zurückgebliebenen Fremdgases bestimmt.

Gesamteisen. 200—300 mg Eisenpulver wurden in 30 cm³ Salzsäure (1 : 3) aufgelöst und nach ZIMMERMANN-REINHARDT titriert.

Metallisches Eisen. Für die Bestimmung wurde eine abgeänderte Methode nach WILNER-MERCK¹⁾ angewendet. Die Abänderung bestand darin, daß die Menge des HgCl₂ erhöht und die Kochdauer verlängert wurde. In einem 100-cm³-Meßkolben wurde eine Einwaage von 1,000 g Eisenpulver mit 6 g festem HgCl₂ gemischt, dann ohne zu Schütteln mit 50 cm³ ausgekochtem Wasser überschichtet und 10 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wurde zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und nach dem Abstehen 20 cm³ davon mit Permanganat titriert. Die Abänderung der Methode war notwendig, weil die Feinheit des Eisenpulvers, die für die Vorschrift nach WILNER-MERCK erforderlich ist, bei den bei höheren Temperaturen zusammengesinterten Proben durch Verreiben nicht erreicht werden konnte, da sich das Eisenpulver dabei oxydiert hätte.

Aufgenommene Halogene. 1 g Eisenpulver und 0,5 g Natriumkarbonat wurden mit 70 cm³ Wasser auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erhitzt, dann wurde abfiltriert und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Vertreiben des CO₂ die Halogene in der üblichen Weise bestimmt.

Ergebnisse

Die bei tiefen Temperaturen hergestellten Eisenpulver waren schwarz, erst bei einem Gehalt an metallischem Eisen von 60% an

¹⁾ E. MERCK, Z. analyt. Chem. 41 (1902), 710.

zeigte sich die metallische Farbe des Eisens. Das im Wasserstoffstrom ausgekühlte Eisenpulver war in keinem Falle pyrophor, es ließ sich in einer Porzellanschale vorsichtig zerdrücken, ohne sich zu entzünden. Das Fehlen der Pyrophorität hängt damit zusammen, daß das Eisenoxyd während der Reduktion durch das Drehen geschüttelt wurde; es steht dies in Übereinstimmung mit Beobachtungen von TAMMANN¹⁾.

Große Unterschiede zeigten sich in der Struktur und äußerer Form. Das Zusammensintern des Eisenpulvers trat von 500° an auf, gleichzeitig wurde das Gefüge, das bei den bei tieferen Temperaturen reduzierten Eisenpulvern schwammartig war, immer dichter. Die unter Zusatz von Fremdgasen reduzierten Eisenpulver zeigten eine besonders poröse, filzartige Struktur. Untersuchungen der Struktur von bei 500° hergestellten Eisenpulver mit Hilfe der Adsorptionsisothermen gegenüber Methanoldampf zeigten, daß die mit Zusatz von Chlor, HCl, Brom, und Bromwasserstoff hergestellten Eisenpulver einen besonders großen Anteil an Kapillaren aufwiesen²⁾.

Vor Beginn der eigentlichen Reduktionen wurde eine Reihe Vorversuche durchgeführt, die den Zweck hatten, bei gleichbleibender Temperatur den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Reduktion zu untersuchen und auf diese Weise die besten Versuchsbedingungen zu finden und die Reproduzierbarkeit festzustellen. Die Vorversuche untersuchten den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit, der Reduktionsdauer und der Menge an Fremdgas.

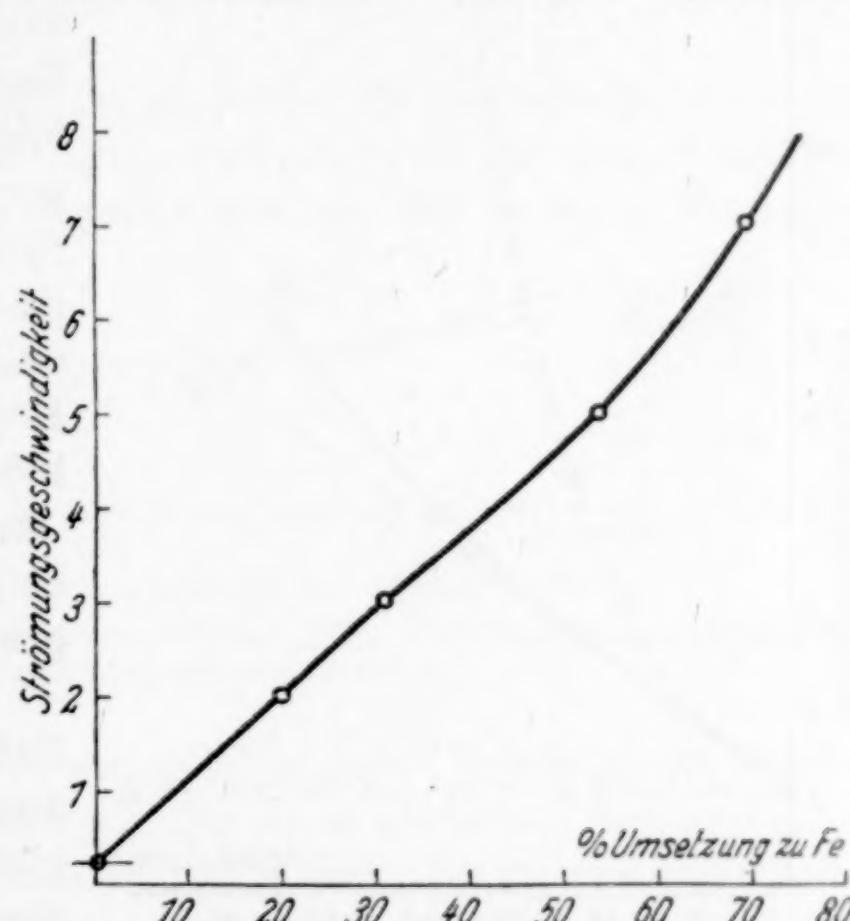


Abb. 2. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes
Reduktionsdauer 6 Stunden, Reduktionstemperatur 500°, Eisenoxydmenge 8 g; kein Zusatz an Fremdgas

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **135** (1924), 201.

²⁾ P. KUBELKA, Auswertung der Adsorptionsisothermen nach P. KUBELKA, Kolloid-Z. **55** (1931), 129.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Menge reduzierten Eisens von der Strömungsgeschwindigkeit. Auf der Abszisse ist der prozentische Umsatz angegeben; auf der Ordinate als „Strömungsgeschwindigkeit“ die während des Versuchs durchgeleitete Wasserstoffmenge als Vielfaches der Menge, die der stöchiometrischen Gleichung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bei „Strömungsgeschwindigkeiten“ bis 5 liegen die Eisenmengen auf einer Geraden, die bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten in eine schwach gekrümmte Kurve übergeht. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate entspricht der Wasserstoffmenge, die notwendig ist, um das Eisen(III)-oxyd vollständig in das Eisen(II, III)-oxyd überzuführen und die überschritten werden muß, um die ersten Spuren an metallischem Eisen zu erhalten. Theoretisch ist dieser Wert 0,09. Der gefundene Wert liegt höher, trotz der kleinen Strömungsgeschwindigkeit ist demnach das Gleichgewicht nicht erreicht.

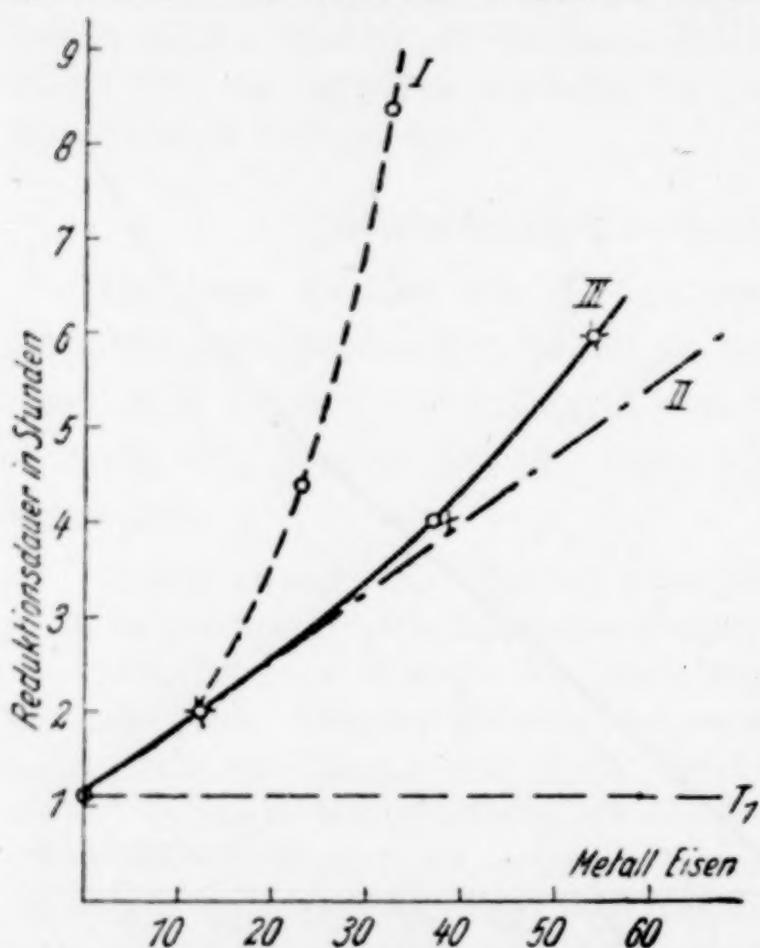


Abb. 3. Einfluß der Reduktionsdauer
Reduktionstemperatur 500°, Strömungsgeschwindigkeit 5; kein Zusatz an Fremdgas

das Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 zu reduzieren und nach der das erste Auftreten an metallischem Eisen festzustellen ist.

Um einen Einblick in den Reduktionsvorgang zu gewinnen, sind in Abb. 3 die gefundenen Werte (Kreuze) mit den Formeln verglichen, die von K. FISCHBECK¹⁾ für die verschiedenen Reaktionstypen berechnet worden sind. Kurve I entspricht der Annahme, daß für die Geschwindigkeit der Reduktion die Diffusion entscheidend ist, d. h., daß das Vorrücken der Grenzfläche metallisches Eisen : Eisen(II, III)-oxyd der Wurzel aus der Reduktionszeit proportional ist. II würde

¹⁾ K. FISCHBECK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 515.

für den Fall gelten, daß keine Diffusionshemmungen vorhanden sind, und daß die Reaktion in der Grenzfläche so schnell vor sich geht, daß sich das Gleichgewicht H_2O/H_2 über Fe_3O_4 und metallischem Eisen einstellt. Für die Berechnungen von I und II wurden die Reduktionswerte nach 2 Stunden Reduktionszeit zugrunde gelegt. Man erkennt, daß I und II die Versuche nicht richtig wiedergeben. Übereinstimmung ergibt sich dagegen für Kurve III, die der Annahme entspricht, daß keine Diffusionshemmungen auftreten und daß die Reduktionsgeschwindigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit in der Grenzfläche abhängt.

Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Menge metallischen Eisens von den Volumprozenten Chlorwasserstoff, die dem Wasserstoff während der Reduktion zugesetzt wurden. Bis zu einem Zusatz von

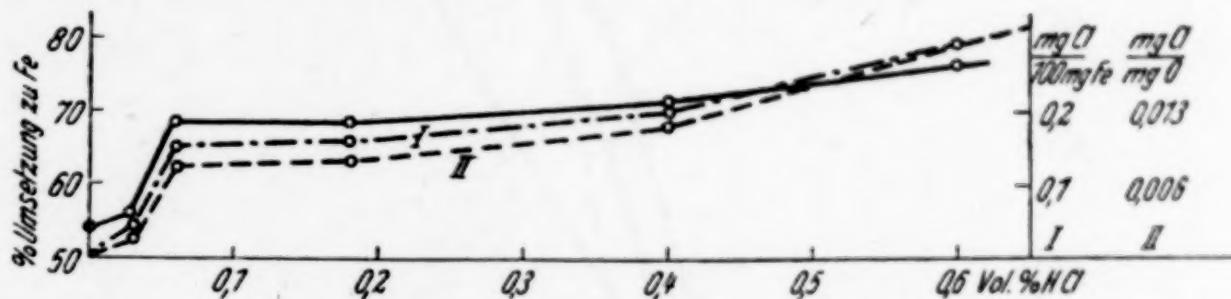


Abb. 4. Einfluß wechselnder Mengen HCl
Einwaage 143,0 mg; Reduktionstemperatur 500°; Strömungsgeschwindigkeit 5;
Reduktionsdauer 6 Stunden

0,03% HCl ist der Einfluß gering. Eine kleine Erhöhung des Zusatzes zeigt ein plötzliches Ansteigen, das dann abbricht. Von nun an ist der Einfluß steigender Mengen HCl gering. Die beiden gestrichelten Linien I und II zeigen die Abhängigkeit der aufgenommenen Mengen an Chlor von dem HCl-Gehalt des Wasserstoffes. Auf der Ordinate ist für I die Menge Chlor in Milligrammen aufgetragen, die vom Reduktionsprodukt, entsprechend 100 mg Gesamteisen aufgenommen wurde; für II sind diese Werte dividiert durch die Milligramme Sauerstoff, die im Reduktionsprodukt in Form von Fe_3O_4 enthalten sind. Besonders II zeigt bei HCl-Mengen unter 0,3% eine weitgehende Analogie zu der Linie der Eisenwerte.

Abb. 5 zeigt den Einfluß von Zusätzen an Chlor, Brom, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff. Die Kurve I, die der Reduktion mit Wasserstoff allein entspricht, zeigt, daß bei den vorliegenden Bedingungen erst bei einer Temperatur von 300° die Reduktion so verläuft, daß das erste Auftreten von metallischem Eisen festzustellen ist. Von 300—400° geht dann die Zunahme an

metallischem Eisen langsam vor sich, um dann von 400° an stärker zu werden. Bei höheren Temperaturen wird dieser Anstieg wieder langsamer, was damit zusammenhängt, daß die Reaktionsfläche kleiner wird. Die Kurven III und V, die die Reduktion unter Zusatz von 0,6 Vol.-% HCl und 0,6 Vol.-% HBr zeigen, weisen in ihrem

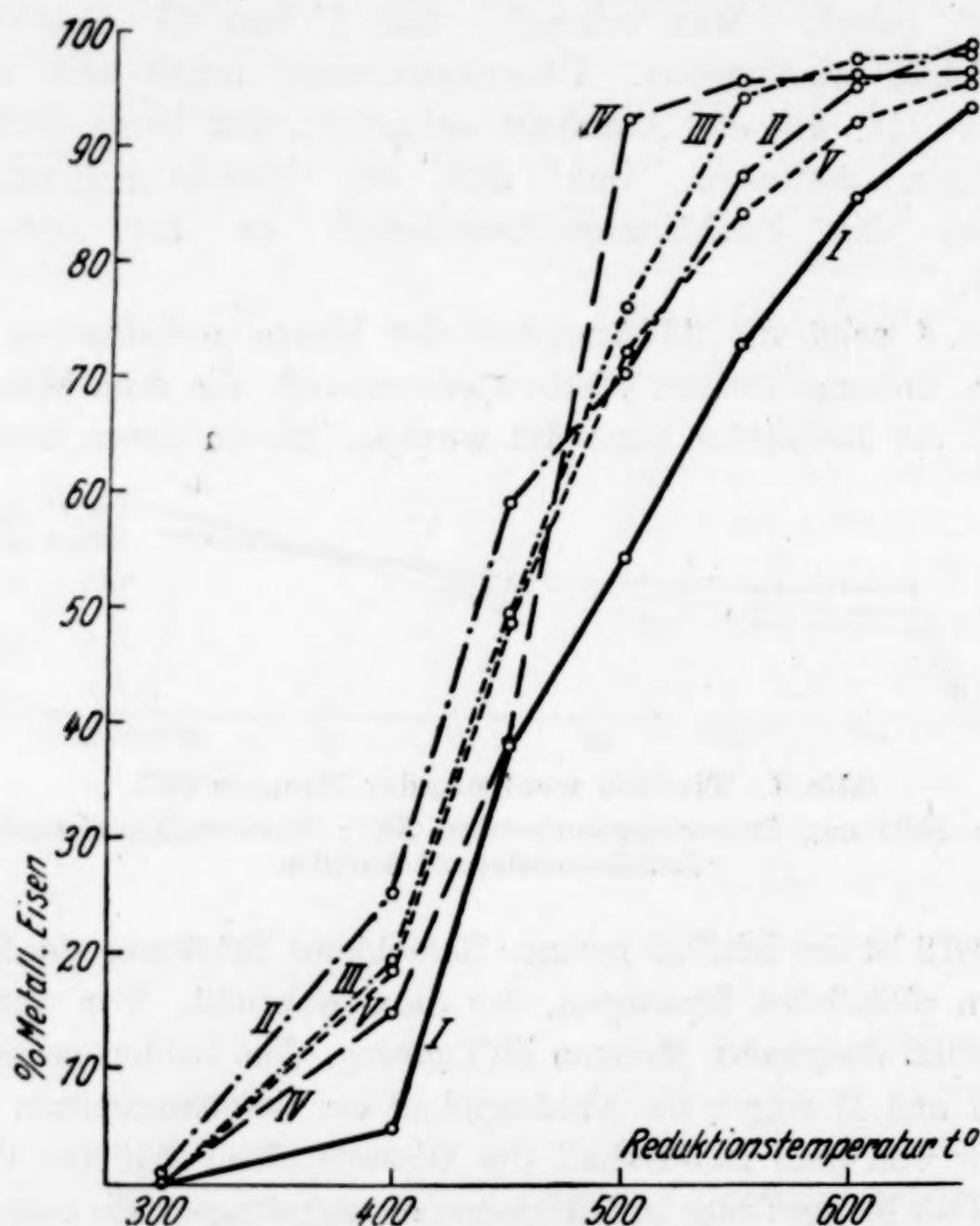


Abb. 5. Einfluß des Zusatzes von Fremdgasen

Einwaage 143,0 mg, Reduktionsdauer 6 Stunden, Strömungsgeschwindigkeit 5
I ohne Zusatz, II 0,3 Vol.-% Cl_2 , III 0,6% HCl, IV 0,3% Br_2 , V 0,6% HBr

unteren Teil eine weitgehende Übereinstimmung auf; bei höheren Temperaturen trennen sich die beiden Kurven, die Beeinflussung durch Chlorwasserstoff ist bedeutend höher als durch die gleiche Menge Bromwasserstoff. Starke Unregelmäßigkeiten zeigen die Kurven II und IV, für die Reduktion unter Zusatz von Brom und Chlor. Der Einfluß des Chlorzusatzes ist bei tieferen Temperaturen stärker als der Zusatz irgendeines der untersuchten Fremdgase, bei $450-500^{\circ}$ folgt dann eine Angleichung an die Kurve des HCl-Zusatzes.

Während Chlor diese Unregelmäßigkeit unter 500° zeigt, tritt eine ähnliche beim Bromzusatz von 450° an auf. Hier ist bei tieferen Temperaturen der Einfluß kleiner als der der anderen Gase, bei 450° verschwindet er ganz, um dann steil anzusteigen, den Einfluß der anderen Gase stark übersteigend. Von 550° an ist dann dieser Einfluß

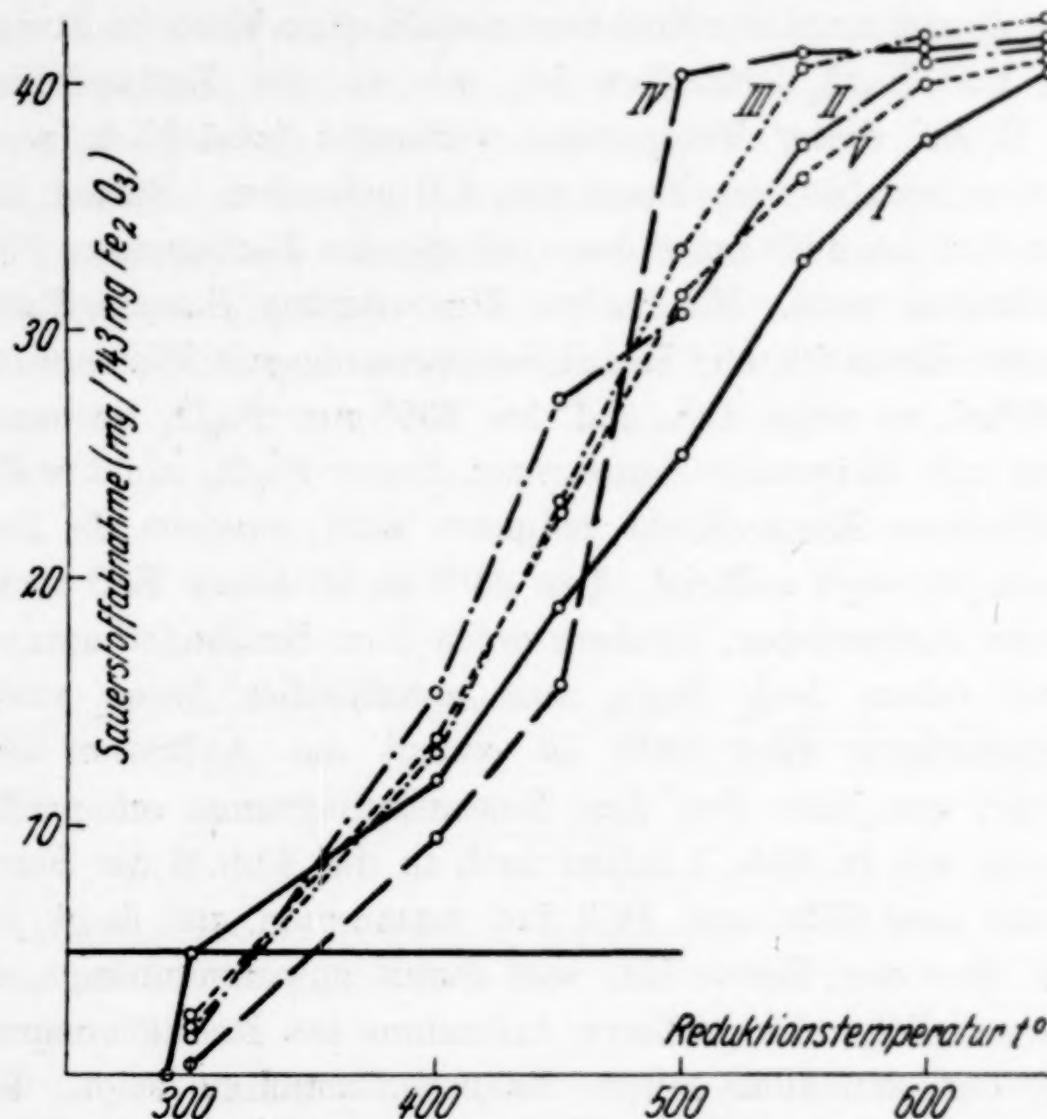


Abb. 6. Abnahme des Sauerstoffgehaltes bei Reduktionen unter Zusatz von Fremdgasen. Reduktionsdauer 6 Stunden, Strömungsgeschwindigkeit 5. I ohne Zusatz; II 0,3 Vol.-% Cl₂; III 0,6% HCl; IV 0,3% Br₂; V 0,6% HBr

bis 650° beinahe konstant und gleicht sich dann dem Bromwasserstoffzusatz an.

Die Zusätze von NH₃, NO, SO₂ zeigten bei 500° keinen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit, ihr Einfluß bei anderen Temperaturen wurde daher nicht untersucht.

Abb. 6 zeigt die Abnahme des Sauerstoffgehaltes in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur. Auf der Ordinate sind die Milligramme Sauerstoff aufgetragen, die bei der Reduktion von 142,98 Fe₂O₃ = 100 mg Eisen in Form von Wasserdampf entfernt werden. Die Reduktion mit Wasserstoff allein ließ sich von 290° an feststellen, bei der Temperatur von 300° entspricht die Sauerstoffabnahme der vollständigen Reduktion Eisen(III)-oxyd zu Eisen(II, III)-oxyd. Von

diesem Punkte an ist auch entsprechend der Abb. 5 das erste Auftreten an metallischem Eisen zu beobachten. Von 300—400° ist aber der Anstieg des Gehaltes an metallischem Eisen kleiner als er der Sauerstoffabnahme entspricht. Z. B. entspricht bei 400° der Sauerstoffabnahme von 11,63 eine Menge von metallischem Eisen = 19,0 unter der Annahme, daß neben dem metallischen Eisen im Reduktionsprodukt nur Fe_3O_4 enthalten ist, wie es das Zustandsdiagramm Fe—O—H bei dieser Temperatur verlangt; tatsächlich wurde ein Gehalt von metallischem Eisen von 5,0 gefunden. Daraus läßt sich schließen, daß bei 400° unter den vorliegenden Bedingungen Eisen(II)-oxyd auftreten muß. Wird diese Umrechnung Sauerstoffabnahme/metallisches Eisen für alle Reduktionsversuche mit Wasserstoff allein durchgeführt, so zeigt sich, daß bei 300° nur Fe_3O_4 vorhanden ist, daß dann mit steigender Temperatur dieses Fe_3O_4 nicht vollständig zu metallischem Eisen direkt reduziert wird, sondern als Zwischenstufe Eisen(II)-oxyd auftritt. Von 450° an ist dieses FeO rechnerisch nicht mehr nachweisbar, sondern es ist dem Zustandsdiagramm entsprechend neben dem Fe_3O_4 nur metallisches Eisen vorhanden. Bei Temperaturen über 550° ist erneut das Auftreten von FeO feststellbar, was jetzt aber dem Zustandsdiagramm entspricht.

Ebenso wie in Abb. 5 fallen auch in der Abb. 6 die Kurven für den Zusatz von HBr und HCl fast zusammen, nur liegt jetzt die Kurve V über der Kurve III, was damit zusammenhängt, daß die HBr-Kurve infolge der größeren Aufnahme des Reduktionsproduktes an Brom eine scheinbar höhere Sauerstoffabnahme zeigt. Wird die Umrechnung Sauerstoffabnahme/metallisches Eisen hier durchgeführt, so sind die Abweichungen so gering, daß daraus nicht auf das Vorhandensein von FeO unterhalb 570° geschlossen werden kann.

Die Kurve, die der Reduktion unter Bromzusatz entspricht, liegt bis zu einer Temperatur von 460° unter der Kurve mit Wasserstoff allein, d. h. in diesem Falle erfolgt, wie der Vergleich mit der analogen Kurve in der Abb. 5 zeigt, die Reduktion des Eisen(III)-oxydes über Fe_3O_4 zu metallischem Eisen in den Randschichten so schnell, daß die Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 im Kern zurückbleibt. Das starke Ansteigen der Reduktionsgeschwindigkeit von 450° an stimmt mit dem Anstieg in der Abb. 5 überein. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Kurve der Reduktion unter Zusatz von Chlor, nur ist sie gegen tiefere Temperaturen verschoben.

Abb. 7 zeigt die Aufnahme der Fremdgase durch das Reduktionsprodukt. Die Kurve, die die Bromaufnahme bei Reduk-

tionen unter Zusatz von Bromwasserstoff zeigt, liegt bei tieferen Temperaturen über den anderen Kurven; bei 450° tritt hier ein Maximum auf, auf das dann ein starker Abfall folgt. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Kurve des HCl-Zusatzes, hier tritt das entsprechende Maximum bei 400° auf. Das Ansteigen bis zu dem Maximum und das darauffolgende Abfallen läßt sich bei beiden Kurven so erklären, daß die Reaktion des HBr bzw. HCl mit den Eisenoxyden bei steigender Temperatur zunächst immer stärker erfolgt, bei weiterer Temperaturerhöhung führt dann die entgegengesetzte Reaktion, die Reduktion des Eisenchlorides bzw. Eisenbromides zu einer Verringerung des Halogengehaltes im Reduktionsprodukt. Die Aufnahme an Chlor und Brom bei den Versuchen

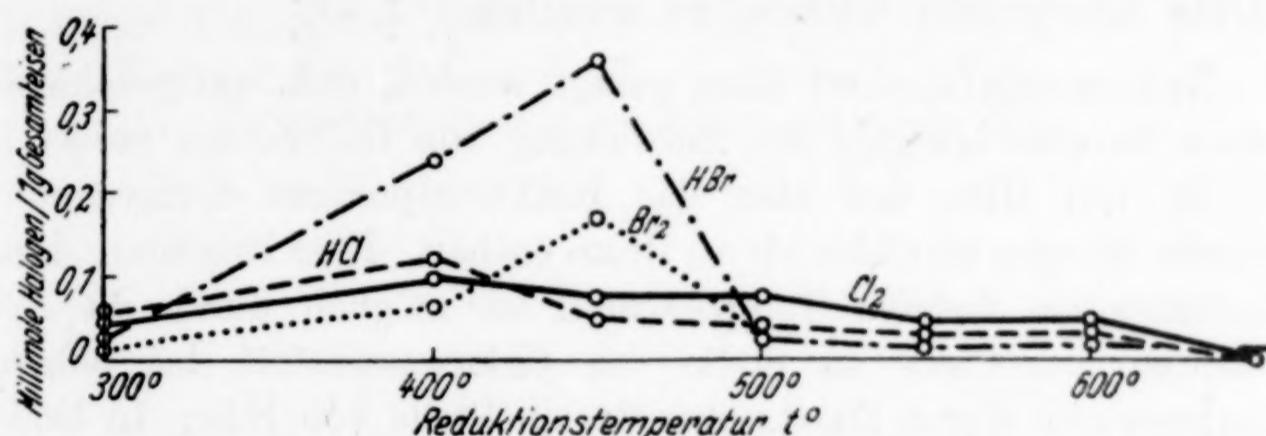


Abb. 7. Aufnahme von Fremdgasen durch das Reduktionsprodukt
(Reduktionsdauer 6 Stunden, Strömungsgeschwindigkeit 5
Zusatz von 0,6 Vol.-% HCl bzw. HBr und 0,3 Vol.-% Cl₂ bzw. Br₂)

unter Zusatz von Cl₂ und Br₂ zeigt einen ähnlichen Verlauf. Wie Abb. 5 zeigte, ist der Einfluß von HCl und HBr ziemlich gleichartig, der von Cl₂ und Br₂ dagegen führt zu Unregelmäßigkeiten. Diese sind wahrscheinlich auf Temperatursteigerungen durch die Reaktionen $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ und $\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ zurückzuführen, die sich unter der katalytischen Wirkung der Eisenoxyde abspielen dürften.

Für die Temperatursteigerung durch diese Reaktionen wäre neben der Größe der Bildungswärme (HCl 21,9 Kal., HBr 8,4 Kal) entscheidend, wie groß die katalytische Wirkung der Eisenoxyde ist, wie stark die Gefäßwände beteiligt sind und welcher Anteil der Gase sich an diesen Reaktionen beteiligt. Der Einfluß der „katalytischen Temperatursteigerung“ auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist beim Chlorzusatz, verglichen mit dem HCl-Zusatz, am stärksten merkbar bei 400 und 450° , beim Bromzusatz im Vergleich mit dem HBr-Zusatz bei 500 und 550° . Danach müßte das Reduktionsprodukt bei

der Bildung von HCl aus Chlor- und Wasserstoff bei 400 und 450° am besten katalytisch wirken, bei der Bromwasserstoffbildung dagegen um 100° höher. Wenn angenommen wird, daß die Bildung von HCl und HBr unter dem Auftreten von Eisenchlorid und Eisenbromid als Zwischenprodukt vor sich geht, so zeigt die Abb. 7, daß die katalytische Wirkung des Reduktionsproduktes für die HCl-Bildung 100° tiefer auftritt als für die Bildung des Bromwasserstoffs (steigende Reaktion zwischen HCl und dem Reduktionsprodukt bis 400° und darauffolgendes Abfallen, bei HBr Maximum bei 450° und Abfall bis 550°). Dieser Abfall läßt sich so deuten, daß in diesem Gebiet die Gegenreaktion, d. h. Reduktion des Eisenchlorids bzw. Eisenbromids stärker wird; in diesem Gebiete wäre daher auch eine verstärkte katalytische Wirkung zu erwarten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, auf gleichmolekulare Mengen bezogen, die Einwirkung von HCl-Zusatz größer ist als die von HBr, daß aber das Reaktionsprodukt demgegenüber kleinere Mengen an Chlor als an Brom enthält. Eine Erhöhung dieses Einflusses bei tieferen Temperaturen ist möglich durch die Verwendung von Chlor an Stelle von Chlorwasserstoff, bei höheren Temperaturen durch Zusatz von Br₂ an Stelle von HBr. In beiden Fällen wird sich jedoch diese Erhöhung nur dann auswirken, wenn nicht schon vor dem Zusammentreffen des Wasserstoffs und damit des Fremdgases mit dem Eisenoxyd die Umwandlung des Chlors und Broms in HCl und HBr eintritt. Die Wirkung der Zusätze läßt sich so erklären, daß eine Beeinflussung dann stattfindet, wenn es zu einer Reaktion des Fremdgases mit dem Eisenoxyd kommt, die Reaktionsprodukte in der Reaktionsfläche auf das Gitter des zu reduzierenden Eisenoxydes einwirken und den Widerstand des Gitters gegen den Angriff des Wasserstoffs herabsetzen. Diese Wirkung steht in einer gewissen Beziehung zur Menge der aufgenommenen Fremdgase, ist aber außerdem von ihrer Art abhängig.

Die vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus einer von der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer genehmigten Dissertation. Die Untersuchung wurde unter der Leitung von Herrn Professor G. F. HÜTTIG durchgeführt, dem ich an dieser Stelle für viele wertvolle Ratschläge danke. Der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Lieferung des Eisenoxydes zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Es wird untersucht, wie sich die Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff durch Zusatz kleiner Mengen von Chlor, HCl, HBr, Brom, Schwefeldioxyd, NH₃ und NO beeinflussen läßt.

Gase, die unter den vorliegenden Bedingungen mit dem Eisenoxyd reagieren können, erhöhen seine Reduzierbarkeit, eine weitere Erhöhung kann dadurch eintreten, daß die Fremdgase mit dem Wasserstoff reagieren und es auf diese Weise zu einer Temperatursteigerung kommt, die mit für die Erhöhung der Reduziergeschwindigkeit verantwortlich ist.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1942.

Über die Entgasung von Eisenpulvern verschiedener Herstellung und Vorgeschichte

[Über Reaktionen fester Stoffe: 130. Mitteilung¹⁾]

Von GUSTAV F. HÜTTIG und HANS HEINRICH BLUDAU

Mit 2 Abbildungen im Text

Vor kurzer Zeit²⁾ haben wir im Anschluß an die Aufstellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten des Frittungsverlaufes³⁾ den Versuch einer Beschreibung der Entgasung fester Stoffe vorgenommen. Die Ausscheidung einer Reihe möglicher Komplikationen, welche hierbei von der Theorie vorausgesetzt und von dem Experiment angestrebt wurden, werden in realen Fällen vielfach nicht erfüllbar sein. Um den Einfluß der nicht unmittelbar stoffbedingten, sondern jeweils von der Vorgeschichte abhängigen Eigentümlichkeiten des Pulvers auf den Entgasungsverlauf zu prüfen, haben wir auch in bezug auf Herstellung und Vorgeschichte untereinander verschiedene Eisenpulver untersucht. Die Pulver Ia und Ib waren durch Verdüsen von geschmolzenem Eisen nach dem DPG-Schleuderverfahren hergestellt und waren von einem so hohen Dispersitätsgrad, daß sie durch ein Sieb mit 10000 Maschen/cm² hindurchgingen; das Ausgangsmaterial für Ia war reines Eisen, für Ib Gußeisen. Das Pulver II wurde durch Reduktion über Eisenschwamm hergestellt. Die Pulver IIIa und IIIb sind durch Reduktion von Walzensinter (Fe_3O_4) entstanden, wobei IIIa das unmittelbare Reaktionsprodukt und IIIb dasselbe Produkt nach einstündigem Glühen bei 950° bedeutet. Die Pulver IVa und IVb sind durch Mahlung in Spezialmühlen entstanden und unterscheiden sich in ihrer Feinheit. Das Pulver V ist ein durch elektrolytische Abscheidung entstandenes Pulver, ähnlich, jedoch nicht identisch mit dem von uns schon früher²⁾⁴⁾⁵⁾ untersuchten Eisenpulver. Für die Überlassung aller

¹⁾ 129. Mitteilung: K. SEDLATSCHEK, vgl. die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ 126. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. THEIMER u. W. BREUER, Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 134.

³⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 97 (1941), 281; 98 (1942), 6, 263.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 98 (1942), 6.

⁵⁾ 127. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. K. ARNESTAD, Z. anorg. allg. Chem. 250 (1942), 1.

dieser Präparate sind wir der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft Frankfurt a. M. zu Danke verpflichtet. Die Ausführung der Entgasungsversuche und der Analyse der abgegebenen Gase ist bereits an anderer Stelle¹⁾ beschrieben worden.

In der Abb. 1 ist auf der Abszisse die Temperatur ($= t_1$) aufgetragen, bis zu welcher die im Vakuum begonnene Erhitzung des Eisenpulvers fortgeschritten war. Bei diesen Versuchsreihen pasierte das abgegebene Gas zunächst ein mit Phosphor(V)-oxyd beschicktes Rohr, so daß das Manometer den Gesamtdruck aller Gase mit Ausnahme des Wassers anzeigen. Auf den auf drei Feldern verteilten Ordinaten ist die Menge der Gase (Milli-Mole/Gramm-Atom Fe) aufgetragen, welche bei der Temperatur t_1 in dem Bodenkörper noch enthalten war. Die einzelnen Kurven sind mit der gleichen Bezeichnung versehen, wie sie vorhin für die Präparate, auf welche sie sich beziehen, verwendet wurde. Den Ordinaten bei $t_1 = 20^\circ$ entnimmt man also unmittelbar den Gehalt an durch Erhitzen (bis $t_1 = 800^\circ$) austreibbaren Gasen, welche die Präparate zu Beginn ihrer Untersuchung hatten.

In der Abb. 2 ist mit derselben Bedeutung wie in Abb. 1 auf der Abszisse die Temperatur t_1 aufgetragen. Auf den auf zwei Feldern verteilten Ordinaten ist die Menge des Wassers (Millimole/g-Atom Fe) angegeben, welche bei der Temperatur t_1 in dem Bodenkörper noch enthalten war und bei der anschließenden hohen Erhitzung als Wasserdampf abgegeben wurde. Diese Versuchsreihen sind in der gleichen Weise wie die in der Abb. 1 dargestellten ausgeführt worden, nur daß die Gase kein mit Phosphor(V)-oxyd gefülltes Rohr

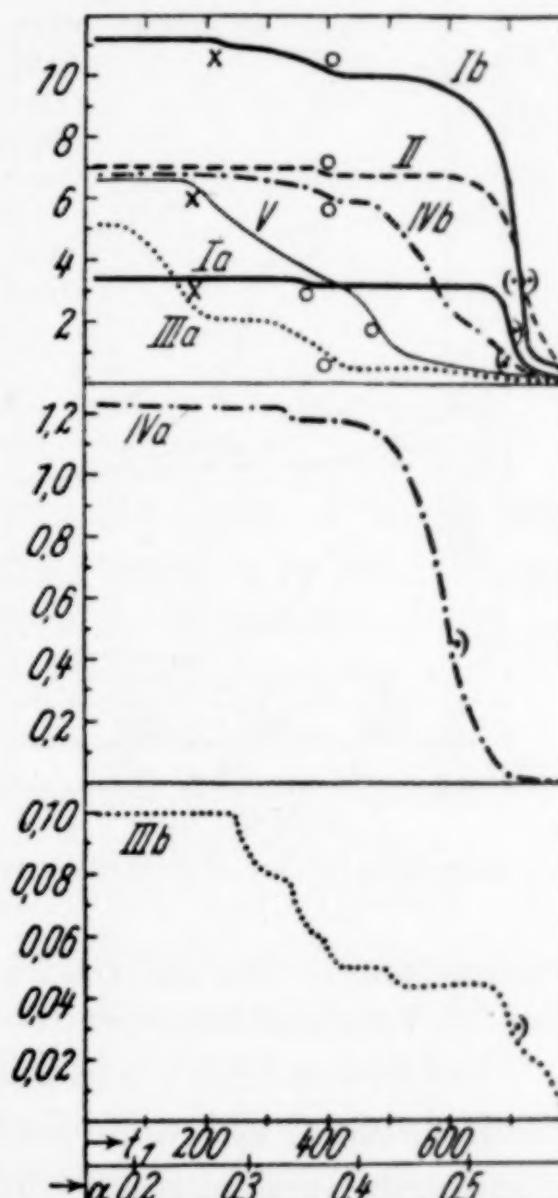


Abb. 1. Gehalt der Eisenpulver an Gasen, ohne Wasser, bei einer allmählich ansteigenden Temperatur (t_1) im Vakuum beginnend

¹⁾ 126. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. THEIMER u. W. BREUER, Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 134.

passierten. Von den so beobachteten Gasabgaben wurden diejenigen subtrahiert, welche bei den Versuchen mit eingeschaltetem Phosphor(V)-oxyd festgestellt wurden, und diese Differenz wurde als jeweiliger Wassergehalt des Bodenkörpers angesprochen. Eine Unsicherheit ergibt sich bei einem solchen Vorgang in dem Gebiete der höheren Temperaturen, wo eine Reaktion zwischen dem bereits abgegebenen Wasserdampf und dem Eisen einsetzen kann; dadurch ist

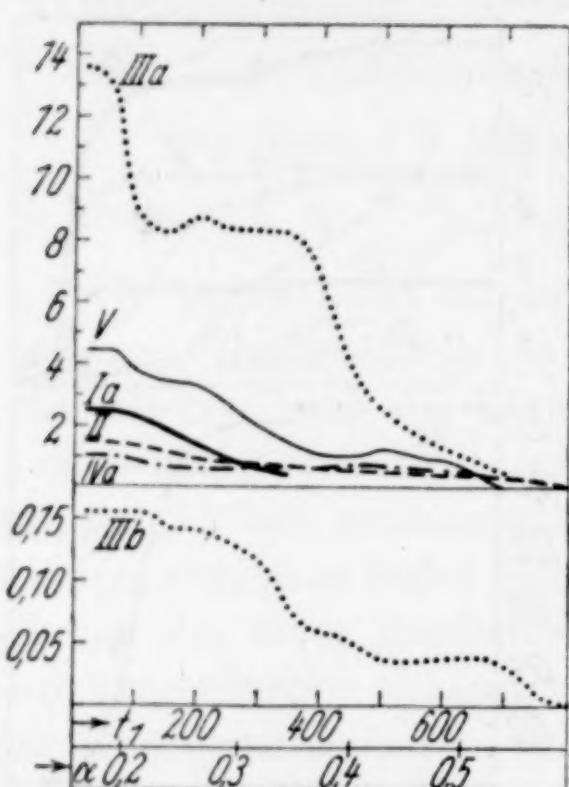


Abb. 2
Wassergehalt der Eisenpulver

Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Rostbildung in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur des Eisenpulvers²⁾.

Die in den Abb. 1 und 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß sich die Herstellungsart und die Vorgeschichte der Eisenpulver in entscheidender Weise auf die Menge der eingeschlossenen Gase auswirkt. Nach fallendem Gasgehalt (ohne das Wasser, also entsprechend Abb. 1) geordnet, ergibt sich für die Eisenpulver die Reihung Ib, II, IVb, V, IIIa, Ia, IVa und IIIb. Demgegenüber muß festgestellt werden, daß in bezug auf die Gasabgabe im Verlaufe einer Temperatursteigerung einige übereinstimmende Merkmale vorhanden sind. Zur näheren Kennzeichnung dieser gemeinsamen Merkmale wollen wir bei jedem Präparat in dem Entgasungsverlauf diejenigen Temperaturen hervorheben, bei welchen die Entgasungsgeschwindigkeit

¹⁾ 126. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. THEIMER u. W. BREUER, Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 134.

²⁾ 127. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. K. ARNESTAD, Z. anorg. allg. Chem. 250 (1942), 1.

auch der für den Bodenkörper angegebene Anfangswert des Wassergehaltes nicht gut definiert. Ergänzend sei zu der Abb. 2 mitgeteilt, daß der Wassergehalt des Eisenpulvers Ib so groß war (über 60 Millimole $H_2O/1\text{ g-Atom Fe}$), daß in unserer Versuchsanordnung die Kondensationsgrenze überschritten wurde. Bei dem Eisenpulver IVb betrug der Wassergehalt etwa das Doppelte von demjenigen des Eisenpulvers IVa.

Wir verweisen ferner auf unsere analytische Bestimmung der in einem elektrolytisch hergestellten Eisenpulver enthaltenen Einzelgase und deren Abgabe im Verlaufe des Erhitzens¹⁾ sowie auf unsere

($= -d a/d t_1$, wobei mit a die im Bodenkörper enthaltene Gasmenge bezeichnet werden möge) ein Maximum erreicht; es sind dies also diejenigen Temperaturen, bei welchen die Steilheit des Abfallen unserer Kurven durch ein Maximum hindurchgeht. Die so charakterisierten Temperaturpunkte ($= t_1$) haben innerhalb des Entgasungsverlaufes der einzelnen Präparate die folgenden Lagen:

In Abb. I bezeichnet	\times	\circ	\odot
Ia		370	700
Ib	220	410	720
II		400	720
IIIa	180	400	
IIIb	(250) (340)	400 (500)	700
IVa		(350)	(600)
IVb		400 (590)	700
V	190	(470)	
Mittel (gerundet)	200	400	$710 = t_1$
„ „	0,26	0,37	$0,55 = \alpha$

Wir entnehmen der obigen Zusammenstellung, daß die Gasabgabe bevorzugt im Gebiete der Temperaturen $t_1 = 200$, 400 und 710° erfolgt; diese Temperaturen ergaben in Bruchteilen ($= \alpha$) der in absoluter Zählung ausgedrückten Schmelztemperatur die entsprechenden Werte für $\alpha = 0,26$, $0,37$ und $0,55$. Wir erinnern uns hierbei, daß wir auf einer sehr allgemeinen Grundlage für eine große Reihe fester Stoffe¹⁾ (Abschnitt 32) in dem Gebiete von $\alpha = 0,23$ bis $0,36$ eine Auflockerung der Oberfläche und in dem Gebiete oberhalb $\alpha = 0,37$ eine Auflockerung der Kristallgitter feststellen mußten. Das Maximum der Entgasungsgeschwindigkeit wurde im Mittel für die Oberflächenauflockerung bei $\alpha = 0,29 \pm 0,02$ und für die Gitterauflockerung bei $\alpha = 0,42 \pm 0,01$ gefunden²⁾. Bedenken wir ferner, daß das Eisen bei 768 , 906 und 1401° Modifikationsumwandlungen erleidet und daß dies der Anlaß für kleine Verschiebungen in den Zahlengrößen der eben bezeichneten α -Werte sein kann, so brauchen wir nicht zu zögern, die in dem Gebiete von $\alpha = 0,26$ auftretenden Gasabgaben auf eine Auflockerung der Oberfläche zurückzuführen und diesen Vorgang als eine Desorption von an der Oberfläche festgehaltenen Gasen zu bezeichnen. Diese Gasabgabe ist verhältnismäßig klein bei Ib, und entging ganz der Beobachtung bei Ia, II, IVa und IVb; es sind dies die Eisenpulver, deren Herstellungsverfahren von vornherein irgendeine in das hochdisperse Gebiet

¹⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 98 (1942), 263.

²⁾ 126. Mitt.: G. F. HÜTTIG u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 134.

gehende Zerteilung unwahrscheinlich macht. Ihrem relativen und absoluten Umfang nach ist diese Abgabe aus der Oberfläche am ausgeprägtesten bei IIIa; hier sitzt der größere Teil der festgehaltenen Gase in der Oberfläche und diese zum Teil so locker, daß ihre Abgabe schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen (etwa bei $\alpha = 0,20$) beginnt. Damit im Einklang steht auch die Abgabe größerer, offenbar nur durch Adhäsion gebundener Wassermengen bereits unterhalb 100° ; das Maximum der Geschwindigkeit in der Gasabgabe liegt auch für IIIa bei $\alpha = 0,25$.

Aus der eben dargelegten Sachlage heraus werden wir die bei $\alpha = 0,37$ liegenden Maxima in der Geschwindigkeit der Gasabgabe auf eine Auflockerung der Kristallgitter infolge der in merklichem Ausmaße einsetzenden Gitterdiffusion zurückführen. Diese Effekte sind verhältnismäßig klein bei Ia, Ib, II, IVa und IV, sie betreffen hingegen einen größeren Anteil des insgesamt festgehaltenen Gases bei IIIa und V. In den beiden letzteren Fällen dürfte es sich um solche Eisenpulver handeln, bei denen der Weg vom Gitterinneren zu der Oberfläche für alle Moleküle verhältnismäßig gering ist. In bezug auf V fällt es überdies auf, daß die sonst deutlich ausgeprägte Diskontinuität zwischen Gasabgabe aus der Oberfläche und aus dem Kristallinnern eine Verschwommenheit aufweist.

Die Eisenpulver Ia, Ib und II und weniger ausgeprägt IVa und IVb geben die Hauptanteile ihrer festgehaltenen Gase erst in einem Gebiete höherer Temperaturen mit der maximalen Geschwindigkeit der Gasabgabe bei etwa $\alpha = 0,55$ entsprechend $t_1 = 710^\circ$ ab. Bei 768° hat das Eisen einen Umwandlungspunkt. Es ist gut bekannt¹⁾ (Abschnitt 33; HEDVALL'sches Prinzip), daß Modifikationsumwandlungen sich als eine durchgreifende Auflockerung des Kristallgitters vorbereiten und dieser Vorgang vermag hier die beschleunigte Gasausstoßung zwanglos zu erklären. Es ist wahrscheinlich, daß namentlich bei großer dispersen Stoffen die zu einer vollständigen Gasabgabe erforderliche Zeit erst dann auf ein erträgliches Maß herabsinkt, wenn der Stoff in den höheren Temperaturgebieten eine Vorbereitung zu einer Modifikationsumwandlung mitmacht; im allgemeinen dürfte dies erst die Vorbereitung des Schmelzvorganges sein.

¹⁾ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. 98 (1942), 263.

Zusammenfassung

Die Ausstoßung der in verschiedenen Eisenpulvern enthaltenen Gase erfolgt bevorzugt in den Gebieten von 200°, 400° und 710°.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1942.

Zur Kenntnis der niederen Vanadinoxide

Von WILHELM KLEMM und LUDWIG GRIMM

Mit 3 Abbildungen im Text

Die Untersuchung des Systems Vanadin(III)-oxyd-Vanadin(V)-oxyd durch W. KLEMM und E. HOSCHEK¹⁾ hatte im Bereich V_2O_3 bis VO_2 eine sehr starke Ähnlichkeit mit den Verhältnissen bei den Titanoxiden²⁾ ergeben. Für einen weiteren Vergleich der beiden Oxydsysteme war die Kenntnis der Phasenverhältnisse bei den niederen Vanadinoxiden erwünscht. Hierüber liegt bereits eine ältere Untersuchung von amerikanischen Autoren³⁾ vor. Nach dieser findet sich auch in diesem Gebiet eine weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Titanoxiden: Vanadin verändert bei der Aufnahme von Sauerstoff seine Gitterkonstante, offensichtlich wird also auch vom Vanadin Sauerstoff gelöst. Weiterhin wurde eine Phase von einem größeren Homogenitätsgebiet gefunden, die ebenso wie die TiO-Phase NaCl-Struktur besitzt. Als Gitterkonstante wurde auf der vanadinreichen Seite 4,04 Å, auf der sauerstoffreichen 4,14 Å gefunden. Daran schließt sich dann die V_2O_3 -Phase mit Korundgitter an. Weitere Phasen traten nicht in Erscheinung.

Obwohl damit die niederen Vanadinoxide grundsätzlich aufgeklärt erschienen, war eine Neuuntersuchung wünschenswert, und zwar aus folgenden Gründen: Einmal hatten die amerikanischen Autoren für den größten Teil ihrer Versuche ein Vanadin verwendet, das mehr als 8% Verunreinigungen, in der Hauptsache Sauerstoff, enthielt. Zum anderen enthielten ihre Diagramme, wie sie selbst zugeben, eine große Zahl von Fremdlinien von erheblicher Intensität, die nicht indiziert werden konnten. Genauere Angaben über die

¹⁾ W. KLEMM u. E. HOSCHEK, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 359; **242** (1939), 63.

²⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 362; Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941), 53.

³⁾ C. H. MATHEWSON, E. SPIRE u. C. H. SAMANS, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **20** (1932), 357.

Phasengrenzen lassen sich aus ihren Diagrammen ebenfalls nicht entnehmen, und schließlich waren einige ihrer Ergebnisse in einem gewissen Widerspruch zu den von P. EHRLICH bei den Titanoxiden erhaltenen Resultaten. Während nämlich beim Titan die Aufnahme von Sauerstoff zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten führt, soll sich nach den amerikanischen Autoren beim Vanadin die Gitterkonstante um mehr als 3% verringern. Im Bereich der TiO-Phase ändert sich die Gitterkonstante nur um knapp 1%, während sich die der VO-Phase nach Angabe der amerikanischen Autoren um 2,5% ändern soll und zwar in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im umgekehrten Sinne.

Aus diesen Gründen haben wir eine erneute Bearbeitung der niederen Vanadinoxide in Angriff genommen. Diese Untersuchung mußte aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden, so daß sie in vielem nur den Charakter einer ersten Erkundung trägt. Wir möchten aber trotzdem über die vorliegenden Ergebnisse berichten, da wenig Aussicht besteht, die Untersuchung in der nächsten Zeit fortzusetzen.

I. Herstellung und Untersuchung der Proben

Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Professor W. A. ROTH, Freiburg i. Br., standen uns 2 g eines hochwertigen Vanadins zur Verfügung, das von der amerikanischen Vanadium Corporation hergestellt worden war. Das Präparat bestand aus kleinen Kugeln, die praktisch frei von Eisen waren. Durchschnittsanalysen davon ergaben einen Gehalt von $99,1 \pm 0,1\%$. Nun bestanden die Metallkugelchen aus einem metallischen Kern und einer dunklen Haut. Diese letztere dürfte ziemlich sauerstoffreich sein; sie läßt sich, wie wir nach Abschluß dieser Versuche fanden, mit etwa 10%iger Flußsäure leicht wegätzen, wobei metallisch weiße Kugeln zurückbleiben. Diese dürften somit höherprozentisch sein, als der Durchschnittsanalyse entspricht. Es überrascht daher nicht, daß die von uns gefundene Gitterkonstante für dieses Vanadin (vgl. S. 46) gut mit den besten Literaturwerten übereinstimmt, obwohl der Durchschnittsgehalt deutlich unter 100% Vanadin liegt.

Die Vanadinbestimmung erfolgte durch Titration mit Kaliumpermanganat und potentiometrischer Indizierung. Die Permanganatlösung war sowohl gegen Natriumoxalat eingestellt als auch gegen ein V_2O_5 -Präparat, das man durch Zersetzen von NH_4VO_3 und anschließendes Erhitzen auf 600° im Sauerstoffstrom hergestellt hatte. Beide Einstellungen stimmten überein.

Das erforderliche Vanadin(III)-oxyd war durch Reduktion von V_2O_5 im Wasserstoffstrom bei etwa 900° gewonnen; seine Zusammensetzung war analytisch kontrolliert.

Die einzelnen Präparate wurden durch Synthese aus Vanadin und V_2O_3 bzw. sauerstoffärmeren Oxyden und V_2O_3 in Korundröhren im Vakuum hergestellt.

Das Temperi erfolgte bei den ersten Präparaten ($VO_{0,1}$ bis $VO_{0,3}$) in einem Chromnickelofen bei 1200 — 1300° . Hierbei befanden sich die Korundröhren in Quarzrohren, die vor dem Temperi hoch evakuiert und abgeschmolzen worden waren. Diese Präparate wurden zunächst 12 Stunden getempiert, hierauf fein gepulvert und nochmals 12—24 Stunden auf etwa 1300° erhitzt. Bei den Präparaten $VO_{0,4}$ bis $VO_{1,4}$ erfolgte das Temperi zwischen 1450 und 1600° etwa 1 Stunde lang. Man benutzte hierzu eine ähnliche Anordnung, wie sie von EHRLICH¹⁾ zur Darstellung der niederen Titanoxyde verwendet worden ist. Bei diesen Versuchen zeigte sich in einigen Fällen eine ganz geringe oberflächliche Verunreinigung der Präparate durch eine bläuliche Haut; diese war jedoch mengenmäßig unbedeutend und wurde vor der weiteren Untersuchung der Präparate entfernt. Es wurde besonders darauf geachtet, daß sich das Gewicht der Proben während des Temperns nicht änderte, indem sowohl Tiegel plus Substanz als auch die Tiegelchen selbst vor und nach dem Versuch zur Wägung gebracht wurden. Es zeigten sich in keinem Falle Unterschiede, die einige Zehntelmilligramm überschritten. Diese sorgfältige Kontrolle war erforderlich, da man in Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Vanadinmenge die Präparate zum großen Teil in einer fortlaufenden Reihe gewann, indem man z. B. aus $VO_{0,2}$ $VO_{0,3}$, aus diesem $VO_{0,4}$ herstellte usw.

Die erhaltenen Präparate waren in keinem Fall geschmolzen; sie stellten graue Pulver dar, die um so dunkler waren, je höher der Sauerstoffgehalt wurde.

Bei den präparativen Versuchen war etwas Bemerkenswertes nur bei dem Präparat $VO_{0,2}$ zu beobachten: Hier zeigte eine Graufärbung sowohl am oberen Teil des Korundtiegelchens als auch an den Innenwänden des Quarzrohres, daß das Präparat sich zum Teil verflüchtigt hatte. Diese leichte Verflüchtigung bei der genannten Zusammensetzung kann nicht überraschen, da EHRLICH bei den niederen Titanoxyden bei der Zusammensetzung $TiO_{0,2}$ ebenfalls eine auffällig leichte Verflüchtigbarkeit festgestellt hatte. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung wird in anderem Zusammenhang erfolgen.

II. Röntgenuntersuchung

Zur Röntgenuntersuchung benutzte man zum Teil Chrom-, zum Teil Kupferstrahlung. Bei den sauerstoffarmen Präparaten erhielt man nur mit Chromstrahlung einigermaßen brauchbare Diagramme. Von etwa $VO_{0,5}$ an ergab auch Kupferstrahlung gut vermeßbare Filme, denen man hier den Vorzug gab, da sie linienreicher sind. Allerdings waren die erforderlichen Belichtungszeiten teilweise sehr

¹⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939) 362.

groß; so mußte man z. B. beim VO mit einer Kamera, die einen Radius von 57,3 mm hatte, 12 Stunden lang belichten, wobei der Film mit einer 0,03 mm starken Al-Folie bedeckt war.

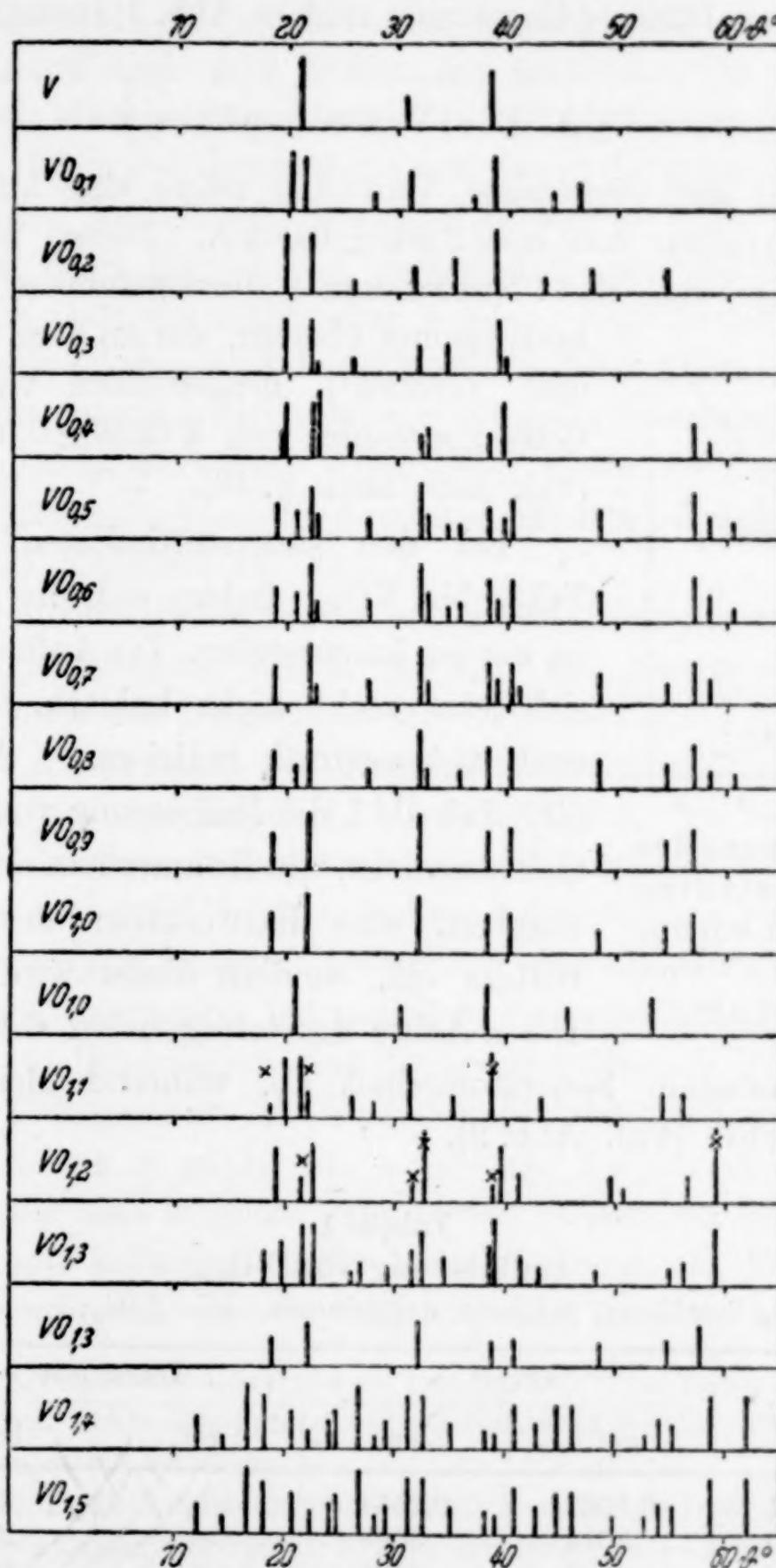


Abb. 1. Röntgenaufnahmen. CuK_α -Strahlung; die mit Cr-Strahlung aufgenommenen Diagramme sind umgerechnet. Über die doppelt vertretenen Präparate $\text{VO}_{1,0}$ und $\text{VO}_{1,5}$ sowie über die Kreuzchen vgl. Text

Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung weniger um eine genaue Feststellung der Gitterkonstanten, als vielmehr um eine Unter-

suchung der Phasenverhältnisse handelt, haben wir davon abgesehen, Aufnahmen mit Eichsubstanz zu machen. Infolgedessen genügen die von uns bestimmten Gitterkonstanten nur bescheideneren Ansprüchen. Die erhaltenen Röntgendiagramme sind in Abb. 1 zusammengestellt.

A. Die Vanadinphase.

Das von uns verwendete Vanadin zeigte eine kubisch-raumzentrierte Struktur mit $a = 3,039 \pm 0,003 \text{ Å}$. Dieser Wert stimmt gut mit einer von M. C. NEUBURGER¹⁾ durchgeführten Präzisionsbestimmung überein, der an dem von DÖRING und GEILER²⁾ hergestellten Vanadin eine Gitterkonstante von $3,0338 \pm 0,0003 \text{ Å}$ fand (vgl. dazu auch S. 43).

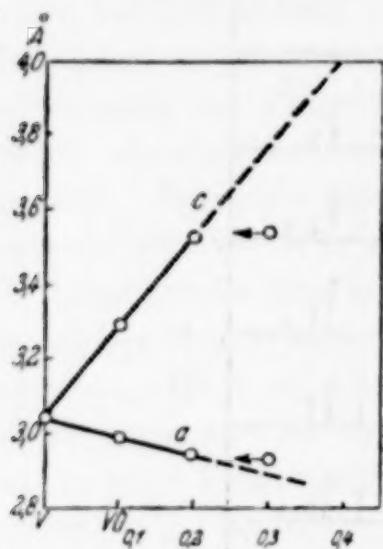


Abb. 2. Änderung der Gitterkonstanten von Vanadin bei der Aufnahme von Sauerstoff

mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ab, während gleichzeitig die c -Achse wächst (vgl. Abb. 2).

Tabelle 1
Indizierung von $VO_{0.2}$
Cr $K\alpha$ -Strahlung, β -Linien weggelassen. $a = 2,94_s$; $c = 3,53$

hkl	$\sin^2 \theta$		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
0 1 1	0,2567	0,2554	stst	3,9
1 1 0	3014	3009	st	2,1
0 0 2	4201	4198	s	0,8
0 2 0	6013	6018	m	1,7
1 1 2	7192	7207	m ⁺	4,6
1 2 1	8585	8572	stst	13,0

¹⁾ M. C. NEUBURGER, Z. Kryst. (A) 93 (1936), 314.

²⁾ TH. DÖRING u. I. GEILER, Z. anorg. allg. Chem. 221 (1934), 56.

Die Deutung dieses Verhaltens ist einfach: Vanadinmetall kann ebenso wie Zirkon- und Titanmetall erhebliche Mengen Sauerstoff lösen. Hierzu stehen die Gitterlücken zur Verfügung, die in der kubischen Zelle abgeflachte Oktaeder darstellen mit zwei Diagonalen der Größe $a \cdot \sqrt{2}$ und einer dritten der Größe a . Von diesen Oktaedern, deren Mittelpunkte jeweils in der Mitte der Würfelflächen liegen, wird das in der Grundfläche und das in der gegenüberliegenden Deckfläche des Würfels mit Sauerstoff besetzt¹⁾. Diese beiden Oktaeder werden beim Einbau von Sauerstoffatomen gestreckt, so daß sie regulären Oktaedern ähnlicher werden. Das Gitter wird damit tetragonal, die c -Achse wird deutlich größer, die a -Achse etwas kleiner. Es liegt somit dasselbe Verhalten vor wie beim Übergang von α -Eisen zum tetragonalen Martensit. Zum Beleg dieser Auffassung wurden die Intensitäten berechnet, die durchweg mit den gefundenen übereinstimmen (vgl. Tabelle 1 für $\text{VO}_{0,2}$).

Bezüglich der Raumverhältnisse ist folgendes zu sagen: Da der Vanadinatomradius $1,35 \text{ \AA}$ beträgt, der Sauerstoffatomradius $0,6 \text{ \AA}$, so sollten die Diagonalen des Oktaeders die Länge $2 \times (1,35 + 0,6) = 3,9 \text{ \AA}$ betragen. Die Diagonalen der abgeflachten Oktaeder im Vanadingitter sind jedoch $4,29 \text{ \AA}$ bzw. $3,03 \text{ \AA}$. Es wäre somit ein Einbau nur in einem tetragonalen Gitter möglich, das mindestens eine c -Achse von $3,9 \text{ \AA}$ besäße, während die a -Achse bis auf $3,9/\sqrt{2} = 2,8 \text{ \AA}$ schrumpfen könnte. Tatsächlich sind die Abweichungen von der kubischen Symmetrie bei niedrigen Sauerstoffgehalten sehr viel kleiner. Entweder erfahren also die Sauerstoffatome im Gitter eine erhebliche Deformation im Sinne eines abgeflachten Rotationsellipsoides, die um so größer ist, je niedriger der Sauerstoffgehalt des Gitters ist, oder aber es treten zwar an den Stellen, wo sich tatsächlich Sauerstoffatome befinden, starke Verschiebungen der Vanadinatome auf, die sich aber auf das Gesamtgitter nur teilweise auswirken.

Über die Grenze der Löslichkeit von Sauerstoff im Vanadingitter können wir zur Zeit noch nichts Bestimmtes sagen. Zu dieser Bestimmung müssen zwei Vorbedingungen erfüllt sein.

1. Da die Löslichkeit sehr wahrscheinlich von der Temperatur abhängt — einen Hinweis darauf werden wir S. 50ff. kennenlernen — müssen die Temperaturen, bei der das Gitter „einfriert“, genau bekannt sein.

2. Es muß das Gleichgewicht erreicht werden.

Beide Bedingungen waren bei unseren Versuchen nicht erfüllt. Einmal wissen wir nichts Genaues über die Einfriertemperaturen, zum anderen zeigen unsere Diagramme deutlich, daß wir das Gleichgewicht noch nicht erreicht hatten.

¹⁾ Atomlagen demnach: Vanadin in $0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; Sauerstoff in $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$.

Bei dem Präparat der Zusammensetzung $\text{VO}_{0,3}$ trat nämlich nur eine geringe Linienverschiebung gegenüber dem $\text{VO}_{0,2}$ -Präparat auf (vgl. die Pfeile in Abb. 2). Das Diagramm zeigte daneben aber einige schwache Linien, die einem stärker geweiteten Gitter entsprechen. Bei dem $\text{VO}_{0,4}$ -Präparat, das schon Linien der VO-Phase enthielt, ergab sich wiederum eine wesentlich stärkere Aufweitung. Man könnte aus dem Auftreten der Linien der VO-Phase schließen, daß hier die Löslichkeitsgrenze erreicht sei. Das ist jedoch offensichtlich nicht der Fall, denn spätere Versuche (vgl. S. 50ff.) ergaben auf anderem Wege Präparate mit einem noch größeren c -Wert.

Die endgültige Aufklärung des Gebietes $\text{VO}_{0,3}$ bis zur Grenze der VO-Phase muß daher weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

B. Die VO-Phase.

Von der Zusammensetzung $\text{VO}_{0,5}$ bis $\text{VO}_{0,9}$ zeigen die Diagramme im wesentlichen das Bild eines kubisch-flächenzentrierten Gitters mit der Gitterkonstante $a = 4,11 \text{ \AA}$. Es handelt sich dabei um ein Gitter vom NaCl-Typ, wie aus der Tabelle 2 für das Präparat $\text{VO}_{0,9}$ hervorgeht. Dies steht in Übereinstimmung mit der Angabe

Tabelle 2
Indizierung von $\text{VO}_{0,9}$
Cu $K\alpha$ -Strahlung, β -Linien weggelassen. NaCl-Struktur; $a = 4,11_0$

$h k l$	$\sin^2 \vartheta$		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
1 1 1	0,1049	0,1052	s	0,4
0 2 0	1403	1403	st	1,2
2 2 0	2808	2805	st+	1,4
1 1 3	3858	3857	m	0,7
2 2 2	4201	4208	m	0,6
0 4 0	5609	5611	m-	0,5
1 3 3	6661	6663	m-	0,8
2 4 0	7002	7014	st-	2,2

der amerikanischen Autoren; nur ist die von ihnen gegebene Gitterkonstante für die vanadinreiche Phasengrenze ($a = 4,04 \text{ \AA}$) mit unseren Ergebnissen unvereinbar.

Die Diagramme der Präparate $\text{VO}_{0,5}$ bis $\text{VO}_{0,8}$ zeigen neben den Linien des NaCl-Typs noch einige schwache Linien, die wir noch nicht identifizieren konnten (vgl. dazu oben). Vermutlich handelt es sich um Linien der nach niedrigeren Sauerstoffgehalten hin anschließenden Phase, deren Diagramm noch nicht bekannt ist, da, wie betont, bei dem Präparat $\text{VO}_{0,4}$ die Grenze der

VO-Phase noch nicht erreicht sein dürfte¹⁾. Immerhin wird das Diagramm dieser Grenzphase nach Abb. 1 von dem $\text{VO}_{0.4}$ -Diagramm nicht allzu verschieden sein; zur endgültigen Klärung dieser Frage sind eingehende Versuche im Gebiet $\text{VO}_{0.4}$ bis $\text{VO}_{0.6}$ erforderlich. Vermutlich fängt die VO-Phase erst zwischen $\text{VO}_{0.8}$ und $\text{VO}_{0.9}$ an; damit wäre am einfachsten erklärt, warum sich die Gitterkonstante zwischen $\text{VO}_{0.4}$ und $\text{VO}_{0.9}$ nicht ändert²⁾.

Das flächenzentrierte VO-Gitter fanden wir noch bei folgenden Präparaten: Zunächst trat es bei einem Präparat der Zusammensetzung $\text{VO}_{1.0}$ auf. Es dürfte von geringer Bedeutung sein, daß wir dieses Präparat nicht mit reinem Vanadin hergestellt hatten, sondern mit einem technischen Vanadin, das außer 1,7% SiO_2 bzw. einer entsprechenden Menge Si noch etwas über 2% Eisen enthielt. Wir verdanken dieses Vanadin der Vanadium-Gesellschaft m. b. H. Berlin. Dieses $\text{VO}_{1.0}$ -Präparat zeigte ebenfalls die Gitterkonstante $a = 4,11 \text{ \AA}$. Außerdem trat das NaCl-Gitter bei einem Präparat der Zusammensetzung $\text{VO}_{1.3}$ auf, das wiederum aus reinem Vanadin hergestellt war. Dieses Präparat hatte eine etwas niedrigere Gitterkonstante, nämlich $a = 4,10 \text{ \AA}$. Bei der Zusammensetzung $\text{VO}_{1.35}$ trat dann schon das V_2O_3 -Gitter (Korundtyp) auf.

Durch diese Feststellungen ist das Ergebnis der amerikanischen Autoren bestätigt, daß das VO mit NaCl-Struktur über eine weite Zusammensetzung hin, nämlich sicher zwischen $\text{VO}_{0.9}$ und $\text{VO}_{1.3}$ existieren kann. Allerdings fanden wir nicht den von den Amerikanern festgestellten starken Gang der Gitterkonstanten. Dieser variiert vielmehr zwischen $\text{VO}_{0.9}$ und $\text{VO}_{1.3}$ nur um 0,01 \AA , also noch viel weniger als bei der TiO-Phase. Die Änderung erfolgt aber in dem gleichen Sinne, indem die sauerstoffreicheren Präparate die kleinere Gitterkonstante besitzen³⁾.

C. Die Disproportionierung der VO-Phase.

Auffällig war, daß im Gegensatz zu den oben erwähnten Ergebnissen bei anderen Präparaten der Zusammensetzung $\text{VO}_{1.0}$

¹⁾ Möglicherweise gibt es auch noch eine Zwischenphase.

²⁾ Dieser Schluß ist jedoch nicht sicher, da im Bereich $\text{VO}_{0.9}$ bis $\text{VO}_{1.3}$ die Änderung der Gitterkonstanten auch nur sehr gering ist (vgl. dazu unten).

³⁾ Es wird von großem Interesse sein, Dichtemessungen dieser Stoffe durchzuführen, um festzustellen, wie weit auch hier eine lückenhafte Besetzung des Gitters vorhanden ist wie beim TiO. Die bisher vorliegenden Messungen (H. FENDIUS, Dissertation, Hannover 1930: $d = 5,23$; MATHEWSON, SPIRE u. SAMANS: $d = 5,6$) sind an zu wenig definiertem Material durchgeführt, als daß sie für den vorliegenden Zweck verwendet werden könnten.

(aus reinem Vanadin hergestellt) und $\text{VO}_{1.3}$, sowie bei den Präparaten $\text{VO}_{1.1}$ und $\text{VO}_{1.2}$ andere Diagramme auftraten. Das Diagramm von $\text{VO}_{1.0}$ ist sehr einfach, die Diagramme von $\text{VO}_{1.1}$ und $\text{VO}_{1.2}$ sind linienreicher, stehen aber offensichtlich in engem Zusammenhang mit dem $\text{VO}_{1.0}$ -Diagramm. $\text{VO}_{1.3}$ schließlich zeigt ein wesentlich anderes Diagramm.

Wir haben zunächst geglaubt, daß das $\text{VO}_{1.0}$ -Diagramm einer anderen Form dieses Vanadinoxides entspräche und haben eine ganze Reihe von Möglichkeiten durchgerechnet. NaCl -, CsCl -, ZnS - und NiAs -Struktur scheiden aus, da der Verlauf der Intensitäten mit diesen Annahmen unvereinbar ist. Es bleibt nach den Intensitäten nur die Möglichkeit eines kubisch-raumzentrierten Gitters aus Vanadinatomen, in dem die Sauerstoffatome statistisch über die Flächenmitten verteilt sein müßten. Aber auch gegen diese Annahme sprechen erhebliche Bedenken. Einmal müßte dann nämlich die Besetzung des Vanadinteilgitters lückenhaft sein, da nach den vorliegenden Dichtemessungen (vgl. S. 49, Anm. 3) mit einem Molvolumen des VO von $12-13 \text{ cm}^3$ zu rechnen ist, während die gefundene Gitterkonstante 3,04 des raumzentrierten Gitters bei voller Besetzung der Vanadinplätze zu einem Molekularvolumen von nur $8,5 \text{ cm}^3$ führen würde. Somit würden 30—40% der Vanadinplätze nicht besetzt sein; das ist zwar grundsätzlich möglich, aber unwahrscheinlich. Ferner ergibt eine einfache Betrachtung der Radien, daß für die Sauerstoffatome kein ausreichender Platz vorhanden ist, es sei denn, daß sie durch die lückenhafte Besetzung des Vanadinteilgitters in stark verzerrter Form bzw. unter teilweiser Verschiebung der Vanadinatome nach den Gitterlücken hin untergebracht würden. Damit könnte übereinstimmen, daß das $\text{VO}_{1.0}$ -Diagramm sehr verbreiterte Interferenzen zeigte. Am wenigsten aber wäre folgendes zu verstehen: $\text{VO}_{1.1}$ und $\text{VO}_{1.2}$ sind tetragonal raumzentrierte Gitter, die zum $\text{VO}_{1.0}$ in ganz dem gleichen Verhältnis stehen wie die $\text{VO}_{0.1^-}$, $\text{VO}_{0.2^-}$ usw. Diagramme zum Vanadindiagramm. Es ist nicht einzusehen, warum ein VO-Gitter der geschilderten Art durch die Aufnahme von weiterem Sauerstoff tetragonal deformiert werden sollte; denn an sich wäre in einem solchen Gitter bis zur Zusammensetzung $\text{VO}_{1.5}$ eine genügende Zahl von Plätzen für den Sauerstoff vorhanden.

Wir glauben daher, daß die eben geschilderte Auffassung nicht zutrifft, sondern daß die Erklärung auf einem anderen Wege zu suchen ist, auf den uns zuerst Herr Professor HERTEL aufmerksam machte: Das $\text{VO}_{1.0}$ -Diagramm ist gar nicht einem Oxyd zuzuordnen, sondern es röhrt von metallischem Vanadin her. Wie die Abb. 1 zeigt, entspricht in der Tat das VO-Diagramm genau dem Vanadindiagramm selbst, und die Diagramme von $\text{VO}_{1.1}$ bzw. $\text{VO}_{1.2}$ zeigen eine starke Ähnlichkeit mit den Diagrammen, bei denen Sauerstoff in das Vanadingitter eingelagert ist. Diese Auffassung führt also zu der Annahme, daß die VO-Phase bei diesen Präparaten in Vanadin und ein höheres Oxyd zerfallen ist. Solch eine Disproportionierung ist wohlbekannt vom FeO, der Wüstit-Phase, die bekanntlich bei tiefen Temperaturen in metallisches Eisen und Fe_3O_4 zerfällt.

Es wäre daher gar nicht besonders verwunderlich, wenn beim VO etwas Ähnliches erfolgte.

Wenn die amerikanischen Autoren diesen Zerfall nicht beobachtet haben, so ist das aus ihren Versuchsbedingungen leicht zu erklären: Sie haben nämlich ihre Proben im Induktionsofen getempert und somit wahrscheinlich sehr schnell abgekühlt; unsere Proben dagegen wurden im TAMMANN-Ofen erhitzt, der immerhin eine erhebliche Wärmekapazität besitzt und daher langsamer abkühlt. Es ist durchaus verständlich, daß somit bei uns Umwandlungen in festem Zustande aufgetreten sind, die bei dem Vorgehen der amerikanischen Autoren ausblieben.

Wir geben zunächst in Tabelle 3 eine Auswertung unserer Diagramme für $\text{VO}_{1.0}$, $\text{VO}_{1.1}$ und $\text{VO}_{1.2}$ einschließlich der Intensitätsberechnung, die folgendes ergibt:

Beim $\text{VO}_{1.0}$ entsprechen die Intensitäten einem raumzentriert-kubischen Gitter, wie es auch beim Vanadin auftritt. Die Gitterkonstante kann infolge des diffusen Charakters des Diagramms nicht sehr genau bestimmt werden. Der erhaltene Wert $a = 3,04 \text{ \AA}$ entspricht jedoch so genau dem des Vanadins selbst, daß kaum ein Zweifel sein kann, daß auch hier ein praktisch sauerstofffreies Vanadin vorliegt.

Die Diagramme für $\text{VO}_{1.1}$ und $\text{VO}_{1.2}$ waren wesentlich schärfer und gut zu vermessen. Sie ließen sich zwanglos unter der Annahme von tetragonalen Gittern indizieren. Die Intensitäten stimmen mit der Annahme: Vanadin in $0\ 0\ 0$, $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, Sauerstoff in $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ überein. Somit entspricht das Verhalten dem durch Sauerstoffaufnahme geweiteten Vanadin. Vergleicht man die hier gefundenen Gitterkonstanten mit denen der Abb. 2, so erkennt man, daß bei der Zusammensetzung $\text{VO}_{1.1}$ etwa das Diagramm von $\text{VO}_{0.2}$ vorliegt, bei $\text{VO}_{1.2}$ das von $\text{VO}_{0.4}$ ¹⁾.

In wenigen Fällen sind die gefundenen Intensitäten einzelner Linien etwas zu groß (in der Abb. 1 mit \times bezeichnet); außerdem lassen sich einige schwache Linien nicht indizieren. In diesen Fällen liegen entweder Linien des Diagramms $\text{VO}_{1.3}$ (vgl. dazu später) bzw. der NaCl-Phase oder Koinzidenzen mit diesen Linien vor.

Damit wären die Produkte erkannt, die sich beim Zerfall der VO-Phase auf der Vanadinseite bilden. Über das Ausscheidungsprodukt auf der sauerstoffreicher Seite läßt sich bis jetzt wenig sagen, da dieses Produkt offensichtlich schwieriger kristallisiert und daher z. B. bei dem $\text{VO}_{1.0}$ -Präparat anscheinend amorph ausgeschieden wurde. Man könnte daran denken, daß diese sauerstoffreichere „X-Phase“ die V_2O_3 -Phase mit Korundgitter ist, da ja bei höheren Temperaturen die NaCl-Phase direkt in die Korundphase

¹⁾ Diese Annahme liegt auch der Intensitätsberechnung zugrunde.

Tabelle 3
Indizierung der Diagramme $\text{VO}_{1,0}$ bis $\text{VO}_{1,2}$
 $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Strahlung; β -Linien weggelassen

θ°	$h k l$	$\sin^2 \theta$		Intensität		Bemerkungen
		gef.	ber.	gef.	ber.	
$\text{VO}_{1,0}$ raumzentriert; $a = 3,04$						
21,0	0 1 1	0,1284	0,1282	stst	1,4	
26,1	0 0 2	2576	2564	m	0,4	
30,5	1 1 2	3841	3846	st	1,2	
45,8	0 2 2	5140	5128	m	0,6	
53,2	0 1 3	6412	6410	st-	1,3	
$\text{VO}_{1,1} a = 2,95_5; c = 3,47_5$						
18,5	—	—	—	s	—	VO-Phase
20,05	0 1 1	0,1176	0,1170	stst	4,3	
21,65	1 1 0	1361	1357	st	2,3	
22,1	—	—	—	m	—	VO-Phase
26,3	0 0 2	1963	1962	s	0,8	
31,4	0 2 0	2715	2715	st	1,3	Koinzidenz X-Phase
35,2	1 1 2	3323	3319	m	2,3	
38,6	1 2 1	3892	3884	stst	3,9	
43,15	0 2 2	4677	4677	m-	2,1	
(45,55)	0 1 3	—	5094	—	1,8	Wegen Unter- grundschwärzung sind diese Linien nicht sicher zu erkennen und zu vermessen
(47,45)	2 2 0	—	5429	—	1,1	
54,3	0 3 1	6595	6599	m-	2,2	
55,9	1 3 0	6857	6786	m	2,5	
$\text{VO}_{1,2} a = 2,85_5; c = 3,98$						
19,35	0 1 1	0,1099	0,1101	st	4,4	
21,4	—	—	—	s	—	X-Phase
22,6	{ 1 1 0	{ 1477	{ 1454	{ st	3,4	
	0 0 2		1496			
31,6	—	—	—	s	—	X-Phase
32,85	{ 0 2 0	{ 2942	{ 2902	{ stst	4,0	Koinzidenz X-Phase
	1 1 2		2950			
38,75	—	—	—	s	—	X-Phase
39,3	{ 1 2 1	{ 4012	{ 4008	{ st	5,6	
	0 1 3		4093			
41,5	0 2 2	4391	4403	m	2,2	
49,85	2 2 0	5842	5814	s	1,1	
50,75	0 0 4	5996	5983	ss	0,6	
56,5	{ 0 3 1	{ 6954	{ 6915	{ m	6,9	
	1 2 3		7008			
49,0	{ 1 3 0	{ 7348	{ 7267	{ st	8,8	Koinzidenz X-Phase
	2 2 2		7310			
	1 1 4		7437			

übergeht. Dann müßte aber das Präparat $\text{VO}_{1.3}$, das ja im wesentlichen diese X-Phase enthalten dürfte, ebenfalls Korundlinien zeigen, was jedoch nicht der Fall ist.

Nach der Analogie mit dem Fe-O-System würde man annehmen, daß es sich bei dieser „X-Phase“ um V_3O_4 handelt. Wir müssen jedoch diese Frage vorläufig offenlassen, da die Indizierung des $\text{VO}_{1.3}$ -Diagrammes bisher noch nicht möglich war. Zu bedenken ist, daß sich, wie MASING¹⁾ kürzlich betonte, bei derartigen Zerfallsprozessen im festen Zustande zunächst instabile Phasen bilden können, die erst bei weiterer Wärmebehandlung in den stabilen Zustand übergehen.

Die Versuchsergebnisse führen demnach zu einem Zustandsdiagramm, wie es in Abb. 3 schematisch dargelegt ist, wobei der Maßstab der Temperaturachse vorläufig offen bleiben muß. Dieses Diagramm würde folgende Erscheinungen erklären:

Das Präparat der Zusammensetzung $\text{VO}_{0.9}$ zerfällt überhaupt nicht, da sein Existenzgebiet sich nach so tiefen Temperaturen erstreckt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit sehr gering ist und im allgemeinen für einen nachweisbaren Zerfall nicht ausreichen wird²⁾.

Bei der Zusammensetzung $\text{VO}_{1.0}$ würde die untere Grenze der VO-Phase schon etwas höher liegen. Infolgedessen wird die Zerfallsgeschwindigkeit etwas größer sein, so daß unter unseren Bedingungen zwar ein Präparat unzerfallen blieb, bei dem anderen dagegen der Zerfall eintrat. Dabei bildet sich neben der „X-Phase“ reines Vanadin, weil in diesem Temperaturgebiet die Löslichkeit

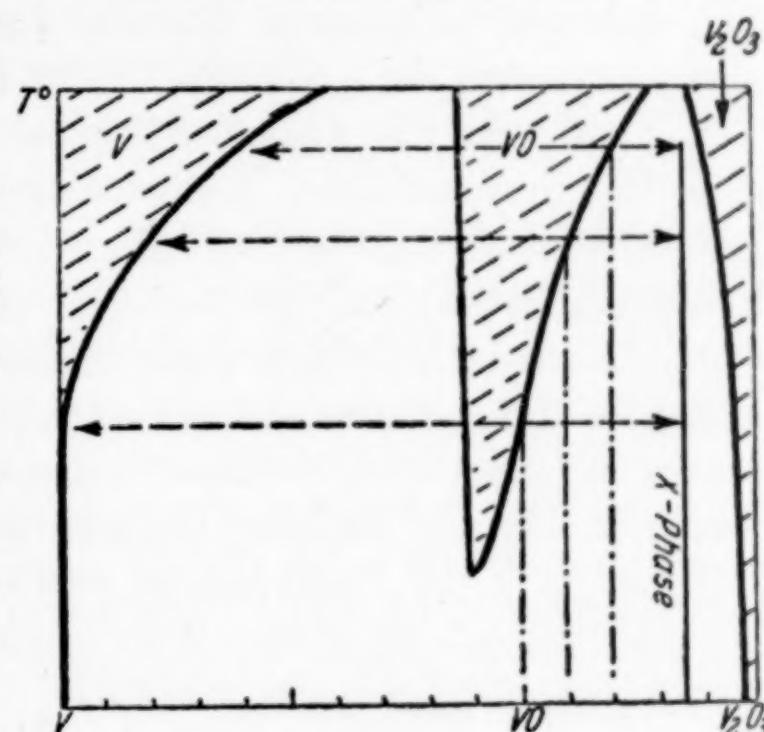


Abb. 3.

Schematisches Zustandsdiagramm $\text{V}-\text{V}_2\text{O}_3$. Über die Maßstab der Temperaturachse läßt sich z. Zt. Bestimmtes noch nicht sagen

¹⁾ G. MASING, Naturwiss. 30 (1942), 157.

²⁾ In den Diagrammen von $\text{VO}_{0.5}$, $\text{VO}_{0.6}$ und $\text{VO}_{0.8}$ ist übrigens die stärkste Vanadinlinie ganz schwach vorhanden. Hier könnte ein geringer Zerfall eingetreten sein.

des Sauerstoffs im Vanadin bereits praktisch Null ist. Der Zerfall erfolgt hier trotz der tiefen Temperatur verhältnismäßig leicht, da sich ein hochsymmetrisches Gitter bildet. Andererseits ist die Temperatur aber auch schon so niedrig, daß das Gitter nicht besonders gut ausgebildet ist. Die Linien des Diagramms sind dementsprechend diffus¹⁾. Die Linien der „X-Phase“ treten überhaupt nicht auf, da sich diese bei diesen tiefen Temperaturen amorph ausscheidet.

Bei der Zusammensetzung $\text{VO}_{1,1}$ wird nach dem schematischen Diagramm das Existenzgebiet der VO-Phase schon bei einer wesentlich höheren Temperatur überschritten; dementsprechend scheidet sich jetzt neben der „X-Phase“ nicht mehr reines Vanadin, sondern $\text{VO}_{0,2}$ aus. Da die Ausscheidung bei höherer Temperatur erfolgt, sind die Linien schärfer. Andererseits wird aber die Kristallisationsgeschwindigkeit eines tetragonalen Gitters geringer sein als die des kubischen Gitters; daher ist der Zerfall nicht ganz vollständig und einige starke Linien der VO-Phase sind noch zu erkennen. Kleine Unstimmigkeiten der Intensitäten sind am einfachsten so zu erklären, daß schon schwache Linien der „X-Phase“ auftreten; denn auch die „X-Phase“ würde ja bei der höheren Temperatur schon besser kristallisieren.

Bei der Zusammensetzung $\text{VO}_{1,2}$ dürfte der Zerfall bei noch höheren Temperaturen vor sich gehen. Dementsprechend ist das Vanadingitter noch stärker verzerrt und entspricht ungefähr der Zusammensetzung $\text{VO}_{0,4}$. Linien der VO-Phase konnten hier nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden, sie müssen aber auch schwer zu erkennen sein, da sie durchweg mit Linien des $\text{VO}_{0,4}$ -Diagramms koinzidieren würden; kleine Unstimmigkeiten bei der Intensitätsberechnung lassen sich zwanglos auf Koinzidenzen mit Linien der X-Phase zurückführen, der auch drei nicht indizierbare Linien zukommen dürften.

Sehr charakteristisch ist, daß wir bei der Zusammensetzung $\text{VO}_{1,3}$ in einem Falle ein Diagramm der VO-Phase erhalten haben. Obwohl hier das Existenzgebiet der VO-Phase schon bei hohen Temperaturen überschritten werden dürfte, scheint doch der Zerfall der VO-Phase deshalb schwer einzutreten, weil hier nur wenig von der die Zerfallsgeschwindigkeit in erster Linie bestimmenden vanadinerichen Phase gebildet wird.

¹⁾ Dieser diffuse Charakter könnte übrigens auch damit zusammenhängen, daß das Vanadin ganz schwach tetragonal verzerrt ist, also eine ganz geringe Menge Sauerstoff gelöst enthält.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich somit, daß sich die beobachteten Erscheinungen unter der Annahme eines Zerfalls der VO-Phase zwanglos deuten lassen. Aufgabe weiterer Versuche wird es vor allem sein, die Struktur und Zusammensetzung der „X-Phase“ zu bestimmen. Darüber wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Bei der Auswertung der vorliegenden Ergebnisse hat uns Herr Professor Dr. HERTEL mehrfach in liebenswürdiger Weise mit seinem Rat unterstützt. Wir möchten dafür auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

1. Bei der Lösung von Sauerstoff im Vanadingitter wird das kubisch-raumzentrierte Gitter tetragonal deformiert. Es liegen dieselben Verhältnisse vor wie bei der Auflösung von Kohlenstoff im Eisen im tetragonalen Martensit. Bei der Zusammensetzung $\text{VO}_{0,2}$ zeigt sich eine besonders leichte Verflüchtigbarkeit.
2. Bei hohen Temperaturen existiert eine VO-Phase mit NaCl-Struktur, deren Existenzbereich sich etwa von $\text{VO}_{0,9}$ bis $\text{VO}_{1,3}$ erstreckt. Die Gitterkonstante variiert zwischen 4,11 und 4,10 Å.
3. Bei tieferen Temperaturen zerfällt diese VO-Phase in Vanadin bzw. eine Lösung von Sauerstoff in Vanadin und ein höheres Oxyd, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Es liegen also ähnliche Verhältnisse wie beim FeO vor.
4. Von $\text{VO}_{1,35}$ an bildet sich die V_2O_3 -Phase mit Korundgitter.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1942.

Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung

5. Mitteilung¹⁾

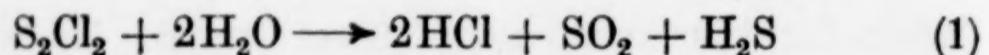
Umsetzungen der Schwefelchloride

Von MARGOT GOEHRING und HELLMUTH STAMM
Experimentell mitbearbeitet von URSULA FELDMANN

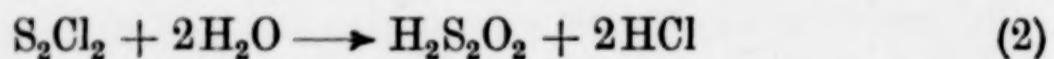
Mit 3 Abbildungen im Text

1. Reaktionen des Dischwefeldichlorids

Es ist seit langem bekannt²⁾, daß sich bei der Hydrolyse von Dischwefeldichlorid, S_2Cl_2 , neben Schwefel und wenig Schwefelsäure Polythionsäuren bilden. Schon L. CARIUS³⁾ nahm an, daß sich das Dischwefeldichlorid zunächst nach



zersetzen könnte; aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd könnten dann Polythionsäuren entstehen auf demselben Wege, auf dem sie sich auch sonst aus diesen Ausgangsstoffen in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit bilden. Daß bei der Hydrolyse des Dischwefeldichlorids Schwefelwasserstoff auftritt, konnte insbesondere E. NOACK⁴⁾ zeigen; danach lag es nahe, als erstes Hydrolysenprodukt die thioschweflige Säure, $H_2S_2O_2$, anzusehen, die ihrerseits, wie wir früher bewiesen haben⁵⁾, mit H_2S und SO_2 im Gleichgewicht steht.



¹⁾ 4. Mitteilung: H. STAMM, O. SEIPOLD u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 277.

²⁾ Vgl. z. B. B. NEUMANN u. E. FUCHS, Z. angew. Chem. 38 (1925), 277.

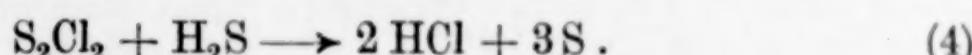
³⁾ L. CARIUS, Liebigs Ann. Chem. 106 (1858), 335.

⁴⁾ E. NOACK, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925), 239.

⁵⁾ H. STAMM u. H. WINTZER, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938), 2212; H. STAMM u. M. GOEHRING, Naturwiss. 27 (1939), 317.

Wenn diese Anschauung richtig ist, d. h. wenn das Dischwefeldichlorid das echte Säurechlorid der thioschwefligen Säure ist, dann müssen sich mit dem Dischwefeldichlorid die gleichen Umsetzungen ausführen lassen, die wir früher¹⁾ mit den Alkylthiosulfiten bzw. der daraus durch Hydrolyse freigemachten thioschwefligen Säure erhalten hatten.

Mit Schwefelwasserstoff reagiert S_2Cl_2 , wie aus Versuchen von E. NOACK²⁾ hervorgeht, fast quantitativ analog $H_2S_2O_2$, nämlich nach der Gleichung



Die Umsetzungen mit schwefliger Säure und mit Thioschwefelsäure, die nach Versuchen von W. SPRING³⁾ und von H. DEBUS⁴⁾ vorwiegend Polythionsäuren liefern, bedurften der näheren Aufklärung.

Anordnung der Versuche

Gewogene bzw. gemessene Mengen der mit dem Dischwefeldichlorid umzusetzenden Stoffe (Säure, Lauge, Natriumsulfit) wurden in 100 cm³-Pulverflaschen aus Jenaer Glas gebracht und zu 70 cm³ in Wasser gelöst. Den Gasraum der Flasche füllten wir mit CO₂. Zu der Lösung gaben wir aus einer Pipette je 10 cm³ einer analysierten Lösung von Dischwefeldichlorid in reinem trockenem Petroläther (Kp. 60—80°). Die Flasche wurde gut verschlossen und dann bei Zimmertemperatur auf der Maschine kräftig geschüttelt. Nach bestimmten Zeiten titrierten wir die wäßrige Reaktionsflüssigkeit nach den Methoden von A. KURTENACKER⁵⁾. Diese Verfahren gestatten es stets, Trithionsäure einzeln zu bestimmen; der genaue Gehalt an Pentathionsäure und Tetrathionsäure kann nur ermittelt werden, wenn nicht gleichzeitig Hexathionsäure zugegen ist. Ist Hexathionsäure vorhanden, so können wir nur die Summe des Schwefels angeben, der in Form von höheren Polythionsäuren, d. h. solchen mit mehr als 3 S im Molekül, vorliegt. Außerdem lässt sich jeweils aus den Ergebnissen des Cyanid- und des Sulfitabbaus nach KURTENACKER⁶⁾ berechnen, wieviel S-Atome im Mittel die vorhandenen höheren Polythionsäuren enthalten. Wenn bei den Reak-

¹⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 413.

²⁾ E. NOACK, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925), 239.

³⁾ W. SPRING, Ber. dtsch. chem. Ges. 6 (1873), 1108; Bulletin de l'Académie Royale des Sciences Belgique [2] 36 (1873), 72; [3] 1 (1881), 79.

⁴⁾ H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. 244 (1888), 172.

⁵⁾ A. KURTENACKER, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart 1938.

⁶⁾ A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928), 180.

tionen Schwefel entstanden war, der sich nicht in der petrolätherischen Schicht zusammengeballt hatte, so wurde er vor der Titration nach Zusatz von etwas Lanthanchlorid abfiltriert.

Bei den Versuchen mit Thioschwefelsäure verfahren wir so, daß wir eine gewogene Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser lösten und in der oben beschriebenen Pulverflasche möglichst gleichzeitig mit 10 cm³ der Schwefelchloridlösung und mit 2 Millimolen Salzsäure für jedes Millimol Thiosulfat versetzten. Das Gesamtvolumen der wäßrigen Flüssigkeitsschicht betrug auch hier stets 70 cm³. Weiter wurde verfahren, wie das oben beschrieben ist.

Das verwendete Dischweifeldichlorid war frisch destilliert; die Analyse des Präparates ergab 48,00% S und 52,00% Cl an Stelle der berechneten Werte 47,49% S und 52,51% Cl. Wir benutzten zu unsren Versuchen eine Lösung von S_2Cl_2 in Petroläther, weil es sich gezeigt hatte, daß die Umsetzungen mit einer solchen Lösung viel einsinniger verlaufen als mit unverdünntem Dischweifelchlorid.

Die übrigen für unsere Versuche verwendeten Reagenzien waren analysenreine Handelspräparate. Das Wasser war doppelt destilliert und luftfrei.

Der Zerfall des Dischweifeldichlorids in wäßriger Lösung

Schon B. NEUMANN und E. FUCHS¹⁾ sowie E. NOACK²⁾ hatten gezeigt, daß bei der Verseifung von Dischweifeldichlorid in saurer Lösung neben viel Schwefel und wenig Schwefelsäure Polythionsäuren als Reaktionsprodukte entstehen. Es erschien uns notwendig, zu untersuchen, wie das genaue quantitative Verhältnis dieser Reaktionsprodukte ist, bevor wir die Umsetzung zwischen Dischweifeldichlorid und schwefliger Säure bzw. Thioschwefelsäure studieren konnten. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis dieser Versuche. Die Hydrolysenprodukte sind nach Art und Menge etwas abhängig vom Säuregrad der Lösung. In alkalischer Medium entstehen keine Polythionsäuren, in saurer Lösung werden höhere Polythionsäuren, vor allem Pentathionsäure, gebildet; fast immer aber wird mehr als die Hälfte des angewendeten Schwefels als Elementarschwefel ausgeschieden. Die Hydrolyse des Dischweifeldichlorids verläuft recht ähnlich der Hydrolyse der Ester der thioschwefligen Säure³⁾.

¹⁾ B. NEUMANN u. E. FUCHS, Z. angew. Chem. 38 (1925), 277.

²⁾ E. NOACK, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925), 239.

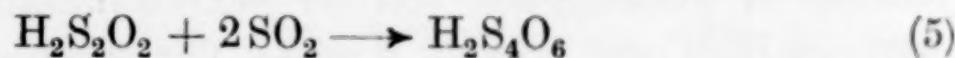
³⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 413.

Tabelle I
Hydrolyse des Dischwefeldichlorids
Einfluß der H^+ -Konzentration
Versuchszeit: 2 Stunden; 70 cm³ Lösung

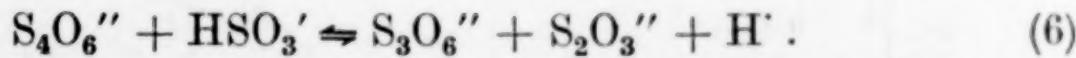
Angewandt Millimole			Gefunden Millimole					
NaOH	HCl	S ₂ Cl ₂	S ¹⁾	SO ₃ ''	S ₂ O ₃ ''	S ₃ O ₆ ''	S _n O ₆ ''	n ²⁾
60	—	10,36	10,75	1,19	4,27	0,08	—	—
40	—	10,36	11,25	0,07	4,70	—	—	—
20	—	10,36	9,90	0,00	0,16	—	2,10	5,00
10	—	10,36	11,09	0,11	0,25	—	1,75	5,15
—	—	10,36	14,35	0,10	0,96	—	0,87	5,00
—	10	10,36	13,39	0,13	0,43	—	1,09	5,81

Die Umsetzung zwischen Dischwefeldichlorid und schwefliger Säure

Bei der Umsetzung zwischen Dischwefeldichlorid und überschüssiger schwefliger Säure mußte, sofern sich als erstes Hydrolysenprodukt thioschweflige Säure bildet, in saurer Lösung als Reaktionsprodukt Tetrathionsäure auftreten, deren Bildung nach der Gleichung



zu verstehen ist. In weniger stark saurer Lösung sollte die Tetrathionsäure in wachsendem Maße durch HSO₃' bzw. SO₃'' abgebaut werden³⁾ nach



Als Reaktionsprodukte sollten dann an Stelle von Tetrathionsäure Trithionat und Thiosulfat auftreten.

Um bei den folgenden Versuchen definierte Mengen von SO₂ anwenden zu können, haben wir reines Na₂SO₃·7H₂O eingewogen. Die angegebene H⁺-Konzentration berechneten wir aus der zugesetzten Salzsäuremenge und der bei der Verseifung des Dischwefeldichlorids nach Gleichung (2) entstehenden Säure; davon brachten wir in Abzug die zum Überführen von SO₃'' in HSO₃' notwendige Säuremenge. Wir machten die vereinfachende Annahme, daß unter unsrern Versuchsbedingungen schweflige Säure in der ersten Stufe vollständig dissoziiert ist. Bei den Versuchen, die wir in alkalischem Medium durchführten, wurde die OH⁻-Konzentration ganz entsprechend berechnet. Genau so wurde verfahren bei den später beschriebenen Versuchen mit Schwefeldichlorid.

¹⁾ Aus der Differenz berechnet. Der Wert ist wahrscheinlich um eine Kleinigkeit zu hoch; denn die Lösung enthielt eine Spur Sulfat, das bei der Rechnung nicht berücksichtigt wurde.

²⁾ n gibt hier und im folgenden an, wieviel S-Atome jedes Molekül der vorhandenen höheren Polythionsäuren im Mittel enthält.

³⁾ Vgl. H. STAMM, O. SEIPOLD u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 288.

Tabelle 2 zeigt das Ergebnis der Umsetzung zwischen S_2Cl_2 und H_2SO_3 im Molverhältnis etwa 1 : 4.

Tabelle 2
Umsetzung zwischen 10,57 Millimolen S_2Cl_2 und 40 Millimolen H_2SO_3
bei wechselnder H^+ -Konzentration
 Versuchszeit: 1,5 Stunden; Gesamtvolumen der wäßrigen Lösung: 70 cm³

Angewandt Millimole		Gefunden Millimole				
H'	OH'	$S_5O_6^{''}$	$S_4O_6^{''}$	$S_3O_6^{''}$	$S_2O_3^{''}$	elem. S
62,28	—	0,77	7,98	1,68	0,00	—
42,28	—	0,98	7,72	1,72	0,00	—
22,28	—	0,07	5,94	4,42	3,76	—
2,28	—	0,13	0,49	11,45	10,68	—
—	7,72	0,00	0,00	9,81	11,27	—
—	17,72	0,00	0,00	8,36	12,16	—
—	37,72	0,00	0,00	3,61	12,67	—

Besonders klar werden die Verhältnisse dadurch, daß kein elementarer Schwefel auftritt. Trägt man die Menge an Reaktionsprodukt in Abhängigkeit von der Säurekonzentration auf, so erhält man ein Bild, wie es Abb. 1 zeigt. Wir sehen, daß in stark saurer

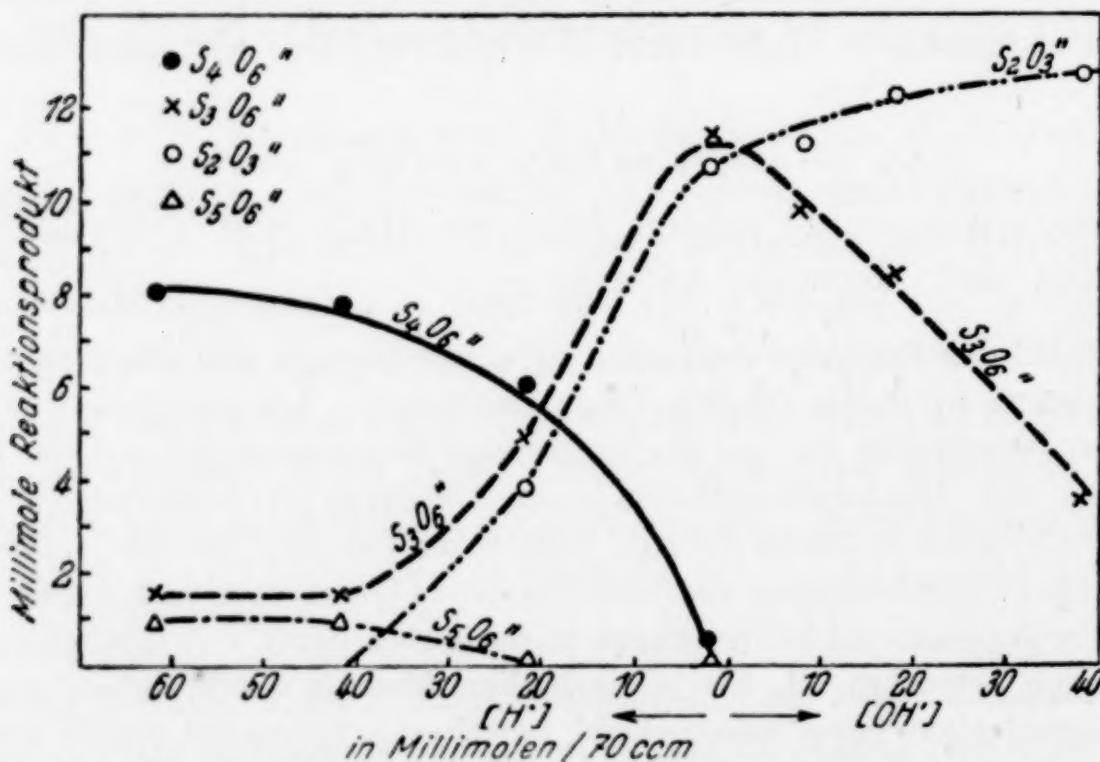


Abb. 1. Umsetzung von 10,57 Millimolen S_2Cl_2 mit 40 Millimolen H_2SO_3 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Lösung tatsächlich als bei weitem überwiegendes Reaktionsprodukt Tetrathionsäure auftritt. In dem Maße, wie die Säurekonzentration abnimmt, erhalten wir größere Mengen Trithionat und Thiosulfat durch „Sulfitabbau“, eine Reaktion zwischen $S_4O_6^{''}$ und HSO_3^- bzw. $SO_3^{''}$, die in stark saurer Lösung nur langsam verläuft, weil in

einer solchen Lösung viel undissozierte schweflige Säure, aber wenig Bisulfit- oder gar Sulfition vorhanden ist. In neutraler Lösung entstehen äquivalente Mengen Trithionat und Thiosulfat, weil hier das Tetrathionat rasch und vollständig abgebaut wird¹⁾.

Führt man die Umsetzung im alkalischen Gebiet aus, so steigt, wie aus Abb. 1 ferner zu ersehen ist, die Thiosulfatmenge mit wachsender OH⁻-Konzentration weiter an, während die Trithionatkurve abfällt. Das wird sehr wahrscheinlich auf denselben Tatsachen beruhen, die wir früher²⁾ zur Deutung analoger Erscheinungen bei der Umsetzung der Ester der thioschwefligen Säure herangezogen haben. In alkalischer Lösung dürfte nämlich der Zerfall des H₂S₂O₂ in H₂S und SO₂ gegenüber seiner Reaktion mit schwefriger Säure mehr hervortreten; H₂S liefert dann mit noch unzersetzter thioschwefliger Säure Schwefel:



der von dem Sulfit in Thiosulfat übergeführt wird.

Pentathionsäure tritt nur in saurem Medium, und auch hier nur in untergeordnetem Maße auf. Ihre Bildung ist zu erklären durch Einwirkung der Thioschwefelsäure auf das primär entstandene Tetrathionat. Wie von H. STAMM, O. SEIPOLD und M. GOEHRING³⁾ gezeigt werden konnte, besteht ja das Gleichgewicht:



Qualitativ und quantitativ zeigt Abb. 1 eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Kurven, die wir bei der Umsetzung des Dimethylthiosulfits mit schwefriger Säure bei wechselnder H⁺-Konzentration erhielten¹⁾. Daraus kann man mit einiger Sicherheit schließen, daß in beiden Fällen der reagierende Zwischenstoff der gleiche ist, nämlich die thioschweflige Säure.

Die Umsetzung zwischen Dischwefeldichlorid und Thioschwefelsäure

Bereits 1873 hatte W. SPRING⁴⁾ beobachtet, daß er bei der Einwirkung von Dischwefeldichlorid auf Thioschwefelsäure eine Flüssig-

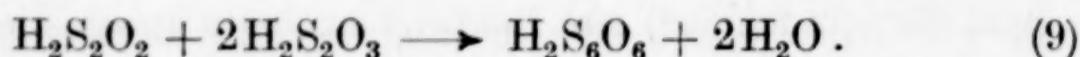
¹⁾ Vgl. H. STAMM, O. SEIPOLD u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 288.

²⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 422.

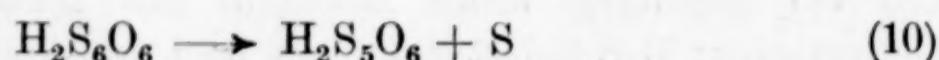
³⁾ H. STAMM, O. SEIPOLD u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 277.

⁴⁾ W. SPRING, Ber. dtsch. chem. Ges. 6 (1873), 1111.

keit erhielt, die „alle Reaktionen der Pentathionsäure zeigte“. Ein solches rein qualitatives Ergebnis konnte natürlich, wie schon H. DEBUS¹⁾ gesagt hat, keinen genauen Einblick in den Ablauf der Reaktion vermitteln; denn bekanntlich ist ja auch in angesäuerten Thiosulfatlösungen ohne S_2Cl_2 -Zusatz qualitativ Pentathionsäure nachweisbar. Wir haben nun früher gezeigt²⁾, daß thioschweflige Säure mit Thioschwefelsäure zu Hexathionsäure reagiert im Sinne der Gleichung:



Da Hexathionsäure nur in stark saurer Lösung beständig ist³⁾, sonst aber zum Zerfall nach:



neigt, sollten in weniger saurem Medium an Stelle von Hexathionsäure entsprechende Mengen der weniger Schwefel enthaltenden Polythionsäuren gefunden werden. Solche Lösungen könnte SPRING in der Hand gehabt haben.

Um zu prüfen, ob sich Dischweifeldichlorid mit Thioschwefelsäure zu Hexathionsäure umsetzen kann, stellten wir die in Tabelle 3 verzeichneten Versuche an.

Tabelle 3
Umsetzung zwischen Dischweifeldichlorid und Thioschwefelsäure
Gesamtvolume der wäßrigen Lösung: 70 cm³; Reaktionszeit: 2 Stunden

Angewandt Millimole		Gefunden Millimole					
$H_2S_2O_3$	S_2Cl_2	SO_3''	S_2O_3''	S_3O_6''	S_nO_6''	n	
—	10,36	0,10	0,96	0,00	0,87	5,00	
10,00	10,36	0,00	0,18	1,05	6,27	5,92	
15,00	10,36	0,00	0,00	1,13	8,09	6,20	
20,00	10,36	0,00	0,00	0,96	9,80	6,00	
25,00	10,36	2,52	0,00	1,26	11,39	4,92	
30,00	10,36	6,65	0,00	2,02	10,52	4,73	

Trägt man die als höheres Polythionat, S_nO_6'' ($n > 3$), gefundene Schwefelmenge als Funktion des umgesetzten Thiosulfats auf, so erhält man Abb. 2.

¹⁾ H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. 244 (1888), 183.

²⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 413; H. STAMM, W. W. MAGERS u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940), 184.

³⁾ A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 19; A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 399.

Mit wachsender Thiosulfatmenge steigt die Ausbeute an höheren Polythionsäuren so lange stark an, bis das Molverhältnis zwischen S_2Cl_2 und $H_2S_2O_3$ 1 : 2 beträgt. Der übliche Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel tritt bis dahin ganz zurück; es entsteht kein SO_2 , obgleich die Lösung zum Schluß ein pH von

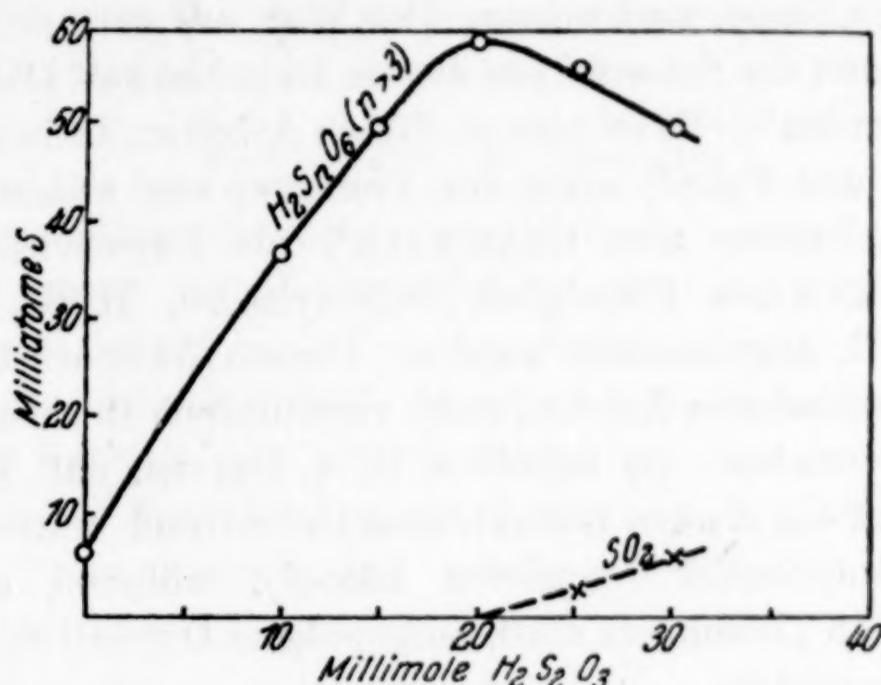
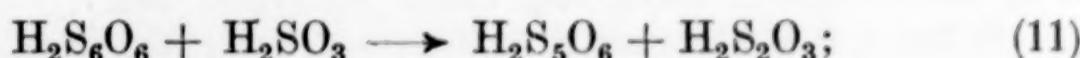


Abb. 2. Umsetzung zwischen 10,36 Millimolen S_2Cl_2 und wechselnden Mengen $H_2S_2O_3$

etwa 0,7 hat. Bei einem Molverhältnis $S_2Cl_2 : H_2SO_3$ wie 1 : 2 findet man nur Spuren Elementarschwefel; das überwiegende Reaktionsprodukt ist Hexathionsäure. Verwendet man eine größere Thiosulfatmenge, so bildet sich auch SO_2 . Die überschüssige Thioschwefelsäure zerfällt also; die Ausbeute an Schwefel, der in Form von höheren Polythionsäuren vorliegt, sinkt wieder. Das ist zu verstehen, denn Hexathionsäure wird von schwefliger Säure sehr rasch zu Pentathionsäure abgebaut¹⁾



in dem Maße wie schweflige Säure auftritt, muß also Hexathionsäure verschwinden und dafür Pentathionsäure, ja infolge weiteren „Sulfitabbau“ sogar Tetrathionsäure beobachtet werden.

Wir sehen, daß die Umsetzung zwischen Thioschwefelsäure und Dischwefeldichlorid offenbar tatsächlich nach Gleichung (9) vor sich geht. Es ist das als eine weitere Stütze dafür anzusehen, daß bei der Hydrolyse von S_2Cl_2 primär $H_2S_2O_2$ entsteht.

¹⁾ H. STAMM, O. SEIPOLD u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 277.

2. Reaktionen des Schwefeldichlorids

Bei der Umsetzung von H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung entstehen bekanntlich — neben Schwefel — Polythionsäuren in je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Mengen. Als erstes chemisch definiertes Zwischenprodukt dieser Umsetzung konnten wir $H_2S_2O_2$, thioschweflige Säure, nachweisen. Der Weg, auf dem sich die Polythionsäuren und der Schwefel aus diesem Zwischenstoff bilden, konnte aufgezeigt werden¹⁾. Es ist nun in älteren Arbeiten, insbesondere von RIESENFIELD und FELD²⁾ sowie von FOERSTER und seinen Schülern³⁾ und von v. DEINES und GRASSMANN⁴⁾ als Zwischenstoff in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit Sulfoxylsäure, H_2SO_2 , bzw. ihr Anhydrid, SO, angenommen worden. Diesem Zwischenstoff wurden von den verschiedenen Autoren recht verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zugeschrieben. So meinte z. B. v. DEINES, daß H_2SO_2 bzw. sein Anhydrid ein starkes Reduktionsmittel sei und schweflige Säure zu Wasserstoffdisulfid reduzieren könne⁵⁾, während andererseits FOERSTER⁶⁾ ein „besonders stark ausgeprägtes Oxydationsvermögen“ von SO voraussetzte.

P. W. SCHENK und H. PLATZ⁷⁾ versuchten, Schwefelmonoxyd direkt in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nachzuweisen, kamen indessen zu einem negativen Ergebnis. Sie benutzten dazu eine spektroskopische Methode, die aber, so lange man noch nicht weiß, welcher Molekülart das sogenannte „SO-Spektrum“ wirklich zugehört⁸⁾, eine sichere Entscheidung nicht erlaubt.

Da nun, wie wir oben zeigen konnten, S_2Cl_2 als Säurechlorid der thioschwefligen Säure reagiert und bei der Hydrolyse offenbar

¹⁾ Vgl. die Mitteilungen 1—4 dieser Reihe.

²⁾ E. H. RIESENFIELD u. G. W. FELD, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921), 225; E. H. RIESENFIELD, Z. anorg. allg. Chem. **141** (1924), 109.

³⁾ Vgl. z. B. F. FOERSTER u. A. HORNING, Z. anorg. allg. Chem. **125** (1922), 86; F. FOERSTER u. E. TH. MOMMSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 258; F. FOERSTER, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1929), 61; F. FOERSTER u. O. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932), 145; J. JANICKIS, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 177.

⁴⁾ O. v. DEINES u. H. GRASSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 337.

⁵⁾ O. v. DEINES, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1929), 13.

⁶⁾ F. FOERSTER, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1929), 62.

⁷⁾ P. W. SCHENK u. H. PLATZ, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 113.

⁸⁾ Vgl. dazu H. CORDES u. P. W. SCHENK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 594. — H. CORDES, Z. Physik **105** (1937), 251. — P. W. SCHENK, Z. Physik **106** (1937), 271; Z. physik. Chem. Abt. B **51** (1942), 113. — H. ZEISE, Z. physik. Chem. Abt. B **51** (1942), 120.

zuerst die freie Säure bildet, so sollte ganz analog aus Schwefeldichlorid, SCl_2 , als dem Säurechlorid der Sulfoxylsäure bei der Hydrolyse primär H_2SO_2 entstehen. Man sollte also bei geeigneten Versuchsbedingungen die Reaktionen von H_2SO_2 studieren können, indem man als stabiles Derivat SCl_2 verwendete, insbesondere sollte sich feststellen lassen, zur Bildung welcher Polythionsäuren H_2SO_2 beitragen könnte.

Anordnung der Versuche

Die Versuchsanordnung entsprach in allen Einzelheiten der für die Umsetzungen mit Dischwefeldichlorid angegebenen. Wir verwendeten ein Schwefeldichlorid, das 32,99% S und 67,01% Cl an Stelle von theoretisch 31,13% S und 68,87% Cl enthielt. Als Verunreinigung enthielt das Schwefeldichlorid also eine kleine Menge Dischwefeldichlorid; außerdem ist anzunehmen, daß Schwefeldichlorid immer zu einem gewissen Teil mit Dischwefeldichlorid im Gleichgewicht steht:



Da wir die Reaktionen des Dischwefeldichlorids kennengelernt haben, sollte dieses Gleichgewicht die Versuchsergebnisse nicht unübersichtlich machen.

Der Zerfall des Schwefeldichlorids in wässriger Lösung

Wir untersuchten zunächst die Hydrolyse des Schwefeldichlorids bei wechselnder Säurekonzentration. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4
Hydrolyse des Schwefeldichlorids
Einfluß der H^+ -Konzentration
Versuchszeit: 2 Stunden; 70 cm³ Lösung

Angewandt Millimole			Gefunden Millimole					
HCl	NaOH	SCl_2	SO_3''	$\text{S}_2\text{O}_3''$	$\text{S}_3\text{O}_6''$	$\text{S}_n\text{O}_6''$	n	S_{Rest}
—	60	11,12	1,19	3,81	—	—	—	2,31
—	40	11,12	0,31	4,02	0,62	—	—	0,91
—	20	11,12	—	0,00	0,34	1,85	4,72	1,37
—	—	11,12	—	0,54	0,53	1,15	5,36	2,29
10	—	11,12	—	0,26	0,38	1,51	5,28	1,49

Wir sehen, daß sich Schwefeldichlorid in saurer Lösung zu höheren Polythionsäuren neben Trithionsäure umsetzt. In alkalischer Lösung entstehen bei der Hydrolyse im wesentlichen Thioschwefelsäure und

schweflige Säure. Bei allen Versuchen tritt etwas Elementarschwefel auf, seine Menge ist aber gering gegenüber derjenigen, die man bei der Hydrolyse von S_2Cl_2 erhält (vgl. Tabelle 1, S. 59).

Die Umsetzung zwischen Schwefeldichlorid und schwefliger Säure

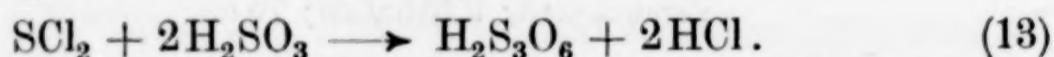
Falls in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit H_2SO_2 als Zwischenprodukt auftritt, so muß für die Bildung der Polythionsäuren besonders seine Reaktion mit schwefliger Säure, die ja in der WACKENRODER'schen Lösung im Überschuß vorhanden ist, verantwortlich gemacht werden, falls diese Umsetzung rascher vor sich geht als der einfache Zerfall.

Tabelle 5 zeigt, daß SCl_2 tatsächlich mit schwefliger Säure reagiert; die Umsetzung ist, wie wir feststellten, bei allen untersuchten Säurekonzentrationen sehr rasch beendet.

Tabelle 5
Umsetzung zwischen 7,20 Millimolen Schwefeldichlorid
und 40 Millimolen schwefliger Säure
Versuchszeit: 1,5 Stunden; 70 cm³ Lösung

Angewandt Millimole		Gefunden Millimole					
H'	OH'	S_2O_3''	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	elem. S.	
48,8	—	0,28	5,95	1,32	—	—	
28,8	—	0,24	6,00	1,26	—	—	
8,8	—	1,01	6,47	0,14	0,24	—	
—	11,2	1,33	6,76	—	—	—	
—	31,2	2,87	6,97	—	—	—	

Als hauptsächliches Reaktionsprodukt ist Trithionat entstanden. Die Umsetzung verläuft also sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung bevorzugt nach der Gleichung:



Daß in geringem Maße auch Tetrathionat und — besonders in alkalischer Lösung — Thiosulfat entsteht, ist wohl auf das oben erwähnte Gleichgewicht (12) zurückzuführen und als eine Reaktion des Dischwefeldichlorids zu deuten.

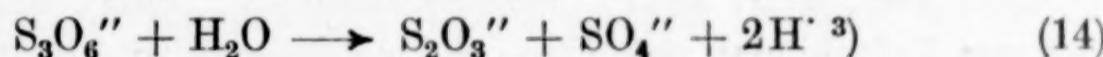
Es erschien uns wichtig, festzustellen, ob die Bildung des Trithionats etwa eine spezifische Reaktion des Schwefeldichlorids ist oder ob andere Derivate der Sulfoxylsäure, H_2SO_2 , in gleicher Weise mit schwefliger Säure reagieren. Als ein echtes Derivat der Sulfoxylsäure verwendeten wir ihr Säureamid $S[N(C_2H_5)_2]_2$, N,N'-Tetraäthylthioamin. Wir arbeiteten bei diesen Versuchen

in schwach alkalischer Lösung. Die Anordnung der Versuche war die gleiche, wie wir sie früher¹⁾ bei der Umsetzung des Dimethylthiosulfits benutzt haben.

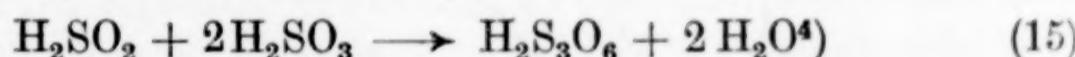
Tabelle 6
Umsetzung zwischen N,N'-Tetraäthylthioamin und Bisulfit
Flüssigkeitsvolumen: 70 cm³

Versuchszeit Stunden	Angewandt Millimole		Gefunden Millimole		
	S[N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	HSO ₃ '	S ₂ O ₃ ''	S ₃ O ₆ ''	elem. S
1,5	6,08	40	—	5,28	—
5,0	6,03	40	—	5,23	—
6,0	6,10	40	—	5,71	—
15,0	5,85	40	0,14	5,35	—
17,0	7,09	40	0,14	6,37	—
39,0	6,35	40	0,21	5,53	—

Tabelle 6 zeigt, daß sich das Thioamin mit schwefliger Säure zu Trithionat umsetzt²⁾. Wenn die Trithionatmenge dem angewendeten Thioamin nicht genau entspricht, so ist das so zu erklären, daß bei sehr kurzen Versuchszeiten das Thioamin noch nicht vollständig verseift war (Geruchsprüfung) und daß man andererseits, wenn der Versuch sehr lange dauert, mit einer Zersetzung des Trithionats nach



rechnen muß. Da sowohl Schwefeldichlorid wie auch Sulfoxylsäureamid in gleicher Weise mit schwefliger Säure reagieren, so darf man wohl annehmen, daß es in beiden Fällen der gleiche aktive Zwischenstoff ist, der die Trithionatbildung bewirkt. Wir sehen darin einen Beweis, daß wirklich eine Reaktion



stattfindet⁵⁾.

Auch bei unechten Derivaten der Sulfoxylsäure, wie dem Rongalit und dem Hyposulfit, kann man anscheinend unter bestimmten Versuchsbedingungen erreichen, daß sich ein Teil der Substanz nach Gleichung (15) umsetzt. Die Reaktionsweise dieser Derivate bedarf noch des weiteren Studiums.

¹⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 413.

²⁾ Vgl. hierzu auch die präparative Darstellung von Alkylammoniumtrithionaten nach D.R.P. 517995.

³⁾ Vgl. A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 399.

⁴⁾ Ob die Ionen oder die freien Säuren reagieren, können unsere Versuche nicht entscheiden.

⁵⁾ Die Reaktion $\text{H}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ haben wir bei diesen Versuchen niemals beobachtet.

Die Umsetzung zwischen Schwefeldichlorid und Thioschwefelsäure

Ähnlich wie mit schwefliger Säure setzt sich Schwefeldichlorid auch mit Thioschwefelsäure um. Wir untersuchten diese Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration an $H_2S_2O_3$ (Tabelle 7).

Tabelle 7

Umsetzung zwischen Schwefeldichlorid und Thioschwefelsäure
Versuchszeit: 2 Stunden; 70 cm³ Lösung

Angewandt Millimole		Gefunden Millimole					<i>n</i>
$H_2S_2O_3$	SCl_2	SO_3''	S_2O_3''	S_3O_6''	S_4O_6''		
—	8,60	—	—	0,90	1,18	5,30	
5,0	8,60	—	0,13	0,00	3,67	5,04	
10,0	8,60	—	0,08	0,00	5,35	5,24	
15,0	8,60	0,40	—	0,08	8,22	4,88	
20,0	8,60	2,19	—	0,00	8,33	4,88	
25,0	8,60	6,42	—	1,52	8,34	4,87	
30,0	8,60	9,16	—	1,40	8,34	4,85	

Tabelle 7 zeigt, daß SCl_2 und $H_2S_2O_3$ miteinander reagieren. Als Hauptreaktionsprodukt entsteht, wie man qualitativ und quantitativ feststellen kann, Pentathionsäure. Trägt man die als höheres Polythionat gefundene Schwefelmenge in Abhängigkeit von dem umgesetzten Thiosulfat auf, so erhält man eine Kurve (Abb. 3), die zunächst mit wachsender Thiosulfatkonzentration stark ansteigt,

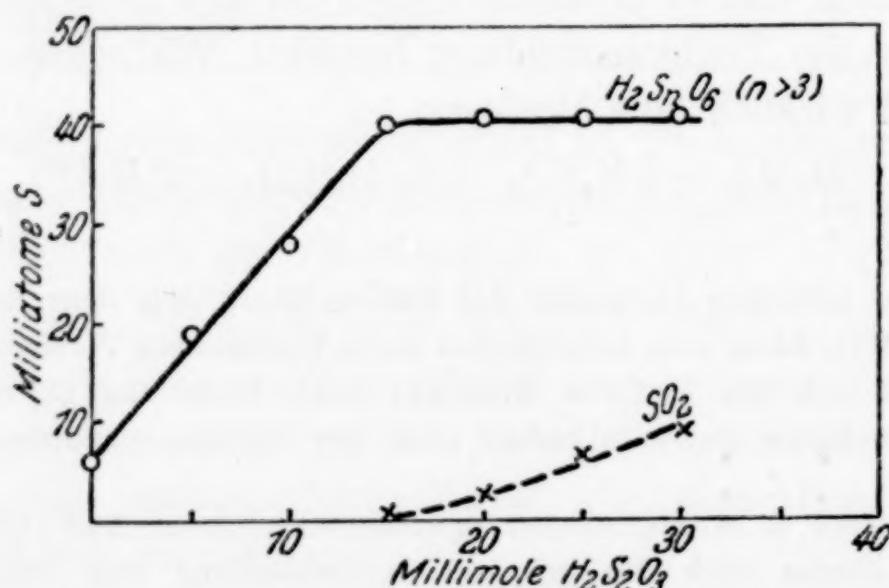
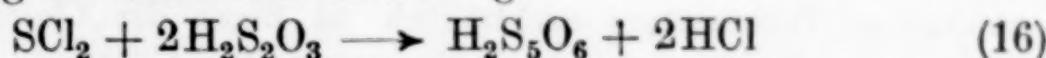


Abb. 3. Umsetzung zwischen 8,6 Millimolen SCl_2 und wechselnden Mengen $H_2S_2O_3$

bis ein Molverhältnis von $H_2S_2O_3 : SCl_2$ wie etwa 2:1 erreicht ist; wenn wir die Thiosulfatkonzentration darüber hinaus vergrößern, so wird kein weiteres Pentathionat aufgebaut, die Thioschwefelsäure zer-

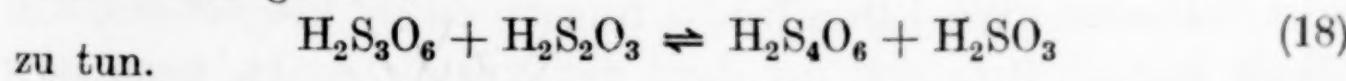
fällt vielmehr unter Abspaltung von SO_2 . Die Versuche lehren, daß eine Umsetzung im Sinne der Gleichung



stattgefunden hat.

Sulfoxylsäure als Zwischenprodukt bei der WACKENRODER'SCHEN Umsetzung

Nachdem wir gesehen haben, daß die Sulfoxylsäure bzw. ihre Derivate sowohl mit schwefliger Säure als auch mit Thioschwefelsäure Polythionsäuren liefern können, bleibt zu entscheiden, ob diese Reaktionen auch in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit eine Rolle spielen. Wenn diese Umsetzungen an der WACKENRODER'schen Reaktion in einem größeren Umfang teilhätten, so sollte dabei eine beträchtliche Menge Trithionsäure entstehen. Tatsächlich enthält die normale WACKENRODER'sche Flüssigkeit immer sehr viel Tetrathionsäure¹⁾ und daneben Pentathionsäure und Hexathionsäure²⁾, während Trithionsäure nur in Spuren vorkommt³⁾. FOERSTER und KIRCHEISEN⁴⁾ meinen, dies sei darauf zurückzuführen, daß anfänglich entstandene Trithionsäure nachträglich wieder verbraucht werde, indem bei einer großen Wasserstoffionenkonzentration die unter diesen Bedingungen unbeständige Thioschwefelsäure so auf das Trithionat einwirken könne, daß ein Schwefelatom an das Trithionat angelagert wird und fast quantitativ Tetrathionat entsteht. Daß eine „Aufschwefelung“ der Trithionsäure prinzipiell möglich ist, haben STAMM, SEIPOLD und GOEHRING⁵⁾ bewiesen; aus ihren Versuchen geht im Gegensatz zu der Annahme von FOERSTER und KIRCHEISEN aber auch hervor, daß das Trithionat auch in saurer Lösung niemals sehr weitgehend verschwindet. Durch überschüssige schweflige Säure, wie sie bekanntlich bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit vorhanden ist, wird $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ sogar stabilisiert; wir haben es ja mit einem Gleichgewicht



¹⁾ Vgl. R. ABEGG-Fr. AUERBACH, Handbuch der anorgan. Chemie 4, 1. Abt., 1. Hälfte, S. 543.

²⁾ Vgl. H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. 244 (1888), 113.

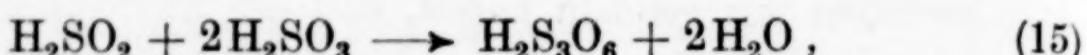
³⁾ Vgl. H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. 244 (1888), 180, sowie F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, Z. anorg. allg. Chem. 177 (1929), 59.

⁴⁾ F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, Z. anorg. allg. Chem. 177 (1929), 59.

⁵⁾ H. STAMM, O. SEIPOLD u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941), 287.

Man könnte sich die Beobachtung, daß WACKENRODER'sche Flüssigkeiten nur wenig Trithionsäure enthalten, auch so zu erklären versuchen, daß primär entstandene Trithionsäure nachträglich im Sinne der Gleichung (14) zerfalle. Aber dann müßte eine äquivalente Menge von SO_4^{2-} auftreten. Tatsächlich findet man nur Spuren von Sulfat.

Wir glauben daher schließen zu dürfen, daß Trithionsäure in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit auch als veränderliches Zwischenprodukt nicht in größerer Menge gebildet wird. Da andererseits die Umsetzung



wie wir gezeigt haben, rasch und vollständig verläuft und dafür ausreichende Mengen von schwefliger Säure bei der Bereitung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit immer gegeben sind, muß man weiter folgern, daß Sulfoxylsäure oder ihr Anhydrid nicht in größerer Menge bei der Umsetzung zwischen H_2S mit überschüssigem SO_2 in wäßriger Lösung entsteht.

Wenn schon eine Reaktion zwischen der in reichlicher Menge vorhandenen schwefligen Säure und Sulfoxylsäure nicht nachweisbar ist, so braucht man wohl mit der Umsetzung zwischen Thioschwefelsäure und Sulfoxylsäure noch weniger rechnen; denn die jeweilige Thiosulfatkonzentration ist ja in einer WACKENRODER'schen Flüssigkeit gegenüber der Konzentration an schwefliger Säure gering. Freilich kennen wir das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht; wir wissen nur, daß die Reaktionen (15) und (17) beide sehr rasch ablaufen.

Im Zusammenhang mit der Frage, ob $\text{S}(\text{OH})_2$ oder dessen Anhydrid, SO , als Zwischenstoff der Umsetzung zwischen H_2S und SO_2 von wesentlicher Bedeutung ist, erscheinen uns besonders wichtig die quantitativen Verhältnisse, die man beobachtet, wenn man eine gegebene Menge von H_2S mit einem größeren Überschuß an schwefliger Säure ausreagieren läßt. Sowohl Ch. J. HANSEN¹⁾ wie auch F. FOERSTER und E. KIRCHEISEN²⁾ haben nämlich festgestellt, daß bei dieser Reaktion auf 1 H_2S maximal 4 SO_2 verbraucht werden; dabei entstehen nach HANSEN äquivalente Mengen von Trithionat und Thiosulfat. Wir haben bereits früher³⁾ darauf hingewiesen, daß dieses Molverhältnis sich nur dann zwangsläufig ergibt, wenn man als wesentliches Zwischenprodukt $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ansieht, daß dagegen, wenn man mit FOERSTER⁴⁾ H_2SO_2 oder SO die maßgebliche Rolle

¹⁾ Ch. J. HANSEN, Chemiker-Ztg. 57 (1933), 25.

²⁾ F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, Z. anorg. allg. Chem. 177 (1929), 42.

³⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 413.

⁴⁾ F. FOERSTER, Z. anorg. allg. Chem. 177 (1929), 62.

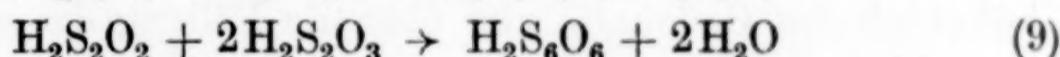
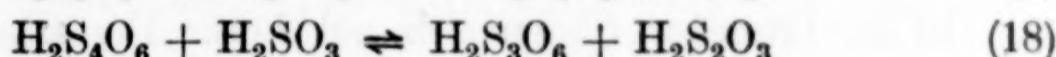
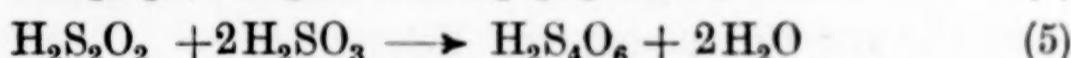
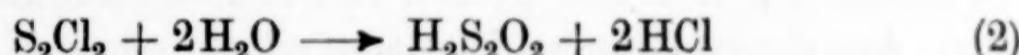
zuschreibt, das beobachtete Molverhältnis nur das zufällige Resultat des Zusammenspiels von mehreren Reaktionen wäre.

Unsere Überlegungen führen also sämtlich zu dem Schluß, daß den an sich möglichen Reaktionen zwischen Sulfoxylsäure (oder ihren Derivaten) und Ausgangsstoffen bzw. Zwischenprodukten der WACKENRODER'schen Umsetzung im Gesamtablauf dieser Umsetzung höchstens eine untergeordnete Bedeutung zukommen kann.

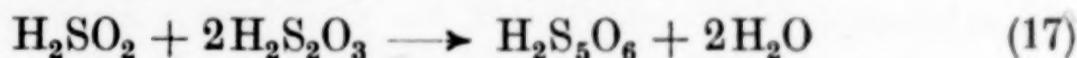
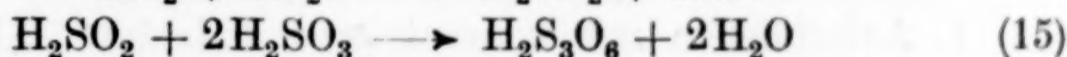
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die Hydrolyse des Dischwefeldichlorids bei verschiedener H⁺-Konzentration sowie seine Reaktionen mit schwefliger Säure und mit Thioschwefelsäure wurden untersucht. Es wurde gezeigt, daß sich folgende Reaktionen abspielen:



Die Hydrolyse des Schwefeldichlorids und seine Umsetzungen mit schwefliger Säure und mit Thioschwefelsäure wurden verfolgt. Als Einzelreaktionen kommen — nach Vergleich mit Beobachtungen an N,N'-Tetraalkylthioamin — in Frage die Umsetzungen:



Eine eingehende Überlegung zeigte, daß Sulfoxylsäure (oder ihr Anhydrid) in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit als Zwischenstoff höchstens zum Ablauf von Nebenreaktionen beiträgt.

Halle (Saale), Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1942.

Die präparative Gewinnung von seltenen Erd- und Beryllium-Verbindungen aus Gadolinit

Von WERNER FISCHER

Nach Versuchen von PAUL HERRBACH, HEINZ PLEMPE
und GERTRUD WIRTHS

Gadolinit ist ein Yttererden-Beryllium-Eisen(II)-silikat, das bis zu 50% Oxyde der seltenen Erden, und zwar fast stets vorwiegend Yttererden, sowie etwa 10% Berylliumoxyd enthält. Das Mineral ist verhältnismäßig leicht zugänglich, denn es kommt unter anderem in Südnorwegen in sehr großen und recht reinen Kristallen reichlich vor. Aus diesen Gründen ist Gadolinit ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Yttererden.

In der Literatur finden sich nur kurze Bemerkungen über den Aufschluß des Gadolinit und über die Fällung der seltenen Erden, worauf wir unten zurückkommen werden. Wir suchten nach einem einfachen Wege, auf dem man bei kilogrammweiser Verarbeitung nicht nur die seltenen Erden, sondern auch den erheblichen Berylliumgehalt möglichst vollständig und in möglichst reiner Form gewinnen könne. Nach unseren Untersuchungen wird diesen Forderungen folgender Arbeitsgang gerecht (vgl. auch das Trennungsschema S. 73):

1. Aufschließen mit konzentrierter Salzsäure, Abtrennung der Kieselsäure.
2. Fällung der Hauptmenge der seltenen Erden mit Oxalsäure.
3. Zur Entfernung des Eisens, das im Filtrat der Oxalatfällung auf über 50% der darin enthaltenen Metalle angereichert ist, folgt eine Hydroxydfällung von Beryllium und seltenen Erden mit Ammoniak nach voraufgeganger Reduktion des Eisens zur zweiwertigen Stufe. Dabei werden mit dem Eisen andere zweiwertige Elemente und Alkalien, die in geringer Menge dem Gadolinit beigemengt sein können, entfernt.
4. Aus dem so gewonnenen Hydroxydniederschlag, der nun überwiegend Beryllium enthält, kann dieses durch Destillation als basisches Acetat abgetrennt werden.

5. Der dabei verbleibende Rückstand besteht wesentlich aus Resten von Beryllium und seltenen Erden; er kann wie das Ausgangsmaterial, z. B. gemeinsam mit weiteren Anteilen desselben verarbeitet werden.

Diese 4 Arbeitsgänge genügen zur praktisch verlustlosen Zersetzung des Gadolinit in seine 4 Bestandteile: Kieselsäure, Eisen, seltene Erden und Beryllium, wobei die beiden letzteren in sehr reiner Form anfallen.

Im folgenden geben wir, nach obigen 5 Punkten geordnet, eine vollständige Arbeitsvorschrift unter Voranstellung der Versuche und Überlegungen, die zur Entwicklung unseres Trennungsschemas führten. Obwohl die von uns verwandten einzelnen Arbeitsgänge — die Art

Trennungsschema

<i>Gadolinit</i> mit konz. Salzsäure aufschließen, filtrieren (1)			
Rückstand 1: <i>Kieselsäure</i> Verwerfen	Filtrat 1: mit Oxalsäure fällen, filtrieren (2)		
Nieder- schlag 2: <i>seltene</i> <i>Erdoxalate</i>	Filtrat 2: <i>Fe, Be, Reste seltener Erden</i> Oxalsäure zerstören, Fe mit SO_2 reduzieren, Fällung mit NH_3 im H_2 -Strom, filtrieren nach Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (3)		
Eisen Verwerfen	Filtrat 3: <i>Be, Reste von seltenen Erden und Fe</i> In Essigsäure lösen, zur Trockne dampfen, destillieren (4)	Niederschlag 3:	
	Destillat 4: <i>basisches</i> <i>Berylliumacetat</i>	Rückstand 4: <i>Reste von selts. Erden, Be u. Fe</i> Verarbeiten wie Ausgangs- material (5)	

der Eisenabtrennung wenigstens im Prinzip — nicht neu sind, erscheint eine ausführliche Wiedergabe unserer Erfahrungen doch gerechtfertigt, weil sie über das spezielle Beispiel des Gadolinit hinaus von Bedeutung sind für die präparative Verarbeitung anderer Mineralien seltener Erden und für die Trennung des Eisens von mit Ammoniak fällbaren Elementen, sowie ferner, weil sich bei der von uns gewählten Kombination die 4 Einzeloperationen in besonders günstiger Weise gegenseitig ergänzen.

Als Ausgangsmaterial stand uns eine größere Menge Gadolinit von Frigstad, Iveland, Norwegen, zur Verfügung. Die derben, dunkelgrauen, fast schwarzen Stücke ließen zum Teil große Kristallflächen erkennen, waren aber vermutlich metamikt. Sie enthielten

durchschnittlich etwa 45% seltene Erdoxyde und 9% BeO neben 25% SiO₂ und einer 15% Fe₂O₃ entsprechenden Menge Eisen, sowie kleine Beimengungen von Al₂O₃, CaO und MgO. Die seltenen Erdoxyde bestanden nach röntgenspektrographischer Untersuchung zu ~60% aus Y₂O₃, der Rest setzte sich neben nur wenigen Prozenten Ceriterden aus den Yttererden außer Yttrium zusammen.

1. Aufschluß und Abtrennung der Kieselsäure

Da sich Gadolinit durch Salzsäure leicht aufschließen läßt, ist diese anderen, früher auch verwandten¹⁾ Säuren vorzuziehen: Bei Verwendung von Schwefelsäure stört unter anderem, daß ihre seltenen Erd- und Eisensalze erheblich schwerer löslich sind als die Chloride, wodurch das Arbeiten mit unbequem großen Volumina erforderlich würde. Beim Aufschluß mit Salpetersäure oder Königswasser führt das nachfolgend notwendige Einengen zur Bildung unlöslicher Hydrolysenprodukte von Eisen(III)-nitrat, die erhebliche Mengen seltener Erden festhalten.

Zur Vervollständigung der Kieselsäureabscheidung ist es nicht erforderlich, die mit Salzsäure aufgeschlossene Masse bis zur Trockne abzudampfen, was bei größeren Mengen auch kaum ohne örtliche Überhitzung und Zersetzung möglich wäre. Es genügt, bis zum steifen Brei einzuengen, wobei die Temperatur wegen der hohen Konzentration der Lösung an Salzen und HCl leicht auf 120—130° getrieben werden kann, ohne daß Hydrolyse erfolgt. Die Kieselsäure wird so zwar nicht ganz unlöslich, der gelöste Anteil wandert aber praktisch vollständig in den Rückstand 4, während die seltenen Erden arm an Kieselsäure (vgl. S. 76), das Beryllium nach der Art seiner Abtrennung sicher frei davon anfällt.

Arbeitsvorschrift, Teil 1: Der Gadolinit wird in einer Kugelmühle zerkleinert, bis er ein Sieb von 3600 Maschen/cm² passiert. 2 kg dieses Materials werden mit 7 Liter konz. Salzsäure in einer flachen Porzellanschale auf dem Sandbade bis zum steifen Brei eingeengt; Dauer etwa 1½ Tage, wenn man das Eindampfen solange wie möglich durch mechanische Rührung beschleunigt. Der Rückstand wird noch heiß mit 2—3 Liter heißen Wassers aufgenommen, abgepresst und ausgedrückt.

Zur Vervollständigung des Aufschlusses wird der Rückstand nochmals mit 0,5 Liter konz. Salzsäure in gleicher Weise behandelt, mit 1 Liter Wasser aufgenommen, abgesaugt und mit 0,5 Liter heißer verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Der Rückstand (SiO₂ und durch HCl unangreifbare Beimengungen des Gadolinit) wird verworfen.

¹⁾ Vgl. GMELINS Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl. VI, 1; 385.

Der Rückstand enthält nur noch etwa 0,5% der im Ausgangsmaterial vorhandenen seltenen Erden; dies ist die einzige Stelle des Arbeitsganges, an der ein geringer Verlust eintritt.

2. Fällung der seltenen Erden als Oxalate

Die vereinigten Filtrate von 1 (4—5 Liter) enthalten neben Eisen- und Berylliumchlorid rund 1,4 kg seltene Erdchloride. Zur Abtrennung der Erden ist ihre Fällung mit Oxalsäure wegen der guten Trennschärfe und der vorzüglichen Filter- und Auswaschbarkeit des Niederschlages die am besten geeignete Methode. Führt man sie aber mit der vorliegenden hochkonzentrierten Lösung aus, so wird, weil bei der Umsetzung der Erdchloride mit Oxalsäure Salzsäure entsteht, die Lösung $> 3\text{ n}$ salzsauer. In so stark saurer Lösung sind die Oxalate der seltenen Erden aber schon erheblich löslich (einige Gramm je Liter¹⁾). Die Maßnahmen, durch die man eine Verminderung der Löslichkeit erreichen kann, sind in unserem Falle und bei ähnlichen präparativen Aufgaben mit verschiedenen Nachteilen verknüpft: Ein großer Oxalsäureüberschuß beeinträchtigt die weitere Verarbeitung des Filtrates (s. S. 78). Verringerung der Salzsäurekonzentration durch Verdünnung führt zu unhandlichen Volumina, außerdem vergrößert die Volumenvermehrung die gelöst bleibende Erdoxalatmenge wiederum. Alkalioxalat als Fällungsmittel an Stelle von Oxalsäure wirkt im Überschuß, der unvermeidlich ist, auf die Yttererden, besonders auf die mit den höchsten Ordnungszahlen, lösend²⁾.

Es kommt hinzu, daß auch die Gegenwart von Eisensalzen lösend auf die Erdoxalate einwirkt³⁾. Wir müssen also auf jeden Fall mit einer unvollständigen Fällung rechnen⁴⁾. Das ist bei unserem Arbeitsgang aber belanglos, weil der hier in Lösung verbleibende Rest der seltenen Erden vollständig in den Rückstand 4 wandert und bei dessen Verarbeitung (s. unter 5) erfaßt wird.

Bei dieser Sachlage kann sogar eine noch weniger vollständige Abscheidung der seltenen Erdoxalate in Kauf genommen werden,

¹⁾ L. A. SARVER u. P. H. M.-P. BRINTON, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 943.

²⁾ Vgl. GMELINS Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl. VI, 1; 606.

³⁾ M. DITTRICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908), 4373.

⁴⁾ Die gelöst bleibende Erdoxalatmenge ließ sich nur dann auf weniger als 1% der angewandten seltenen Erdmenge bringen, wenn man die Oxalatfällung in der Kälte mit einem sehr großen Oxalsäureüberschuß ausführte, was aber aus den S. 75/76 angeführten Gründen unzweckmäßig ist.

wie sie eintritt, wenn man die Oxalatfällung noch warm filtriert. Das erwies sich — wohl im Verein mit der hohen Salzsäurekonzentration — als nützlich, weil die Oxalatfällung dann sehr rein war; die daraus durch Verglühen gewonnenen Oxyde enthielten nur 0,09% Fe₂O₃ und 0,14% SiO₂. Das Filtrat von der Oxalatfällung blieb nach dem Abkühlen zunächst klar; erst wenn man es Tage und Wochen stehen ließ, schieden sich weitere Anteile der Oxalate ab, die aber im Gegensatz zur Hauptfällung gelb gefärbt waren und, in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von URBAIN¹⁾, stark (bis zu 25%) mit Eisen verunreinigt waren.

Arbeitsvorschrift, Teil 2: Die vereinigten Filtrate von I werden mit Wasser etwa auf das doppelte verdünnt und bei etwa 60° mit einer heißen Lösung von 1400—1500 g Oxalsäuredihydrat (bei anderem Gehalt des Ausgangsmaterials an seltenen Erden entsprechend mehr oder weniger) in etwa 2 Liter Wasser in dünnem Strahl unter Rühren versetzt und über Nacht bedeckt warm gehalten. Der Niederschlag wird warm abgenutscht und mit warmem Wasser gewaschen.

Wir erhielten so an dieser Stelle des Arbeitsganges rund 95% der vorhandenen seltenen Erdmenge. Bezuglich des Reinheitsgrades vgl. oben.

Die oft als lästig empfundene Umwandlung größerer Mengen von Erdoxalaten in andere Verbindungsformen läßt sich nach Versuchen von ANNA-LUISE SIMON am raschesten durchführen, wenn man die Oxalate in einem geräumigen Tiegelofen bei 600—700° in dünner Schicht unter Luftzutritt verglüht, bis die vorübergehend auftretende Graufärbung wieder verschwunden ist. So läßt sich in einem Ofen von 10 cm Durchmesser am Tage etwa 1 kg Oxalat zum Oxyd verglühen, das dann leicht in Säuren gelöst werden kann.

3. Fällung mit Ammoniak nach Reduktion des Eisens

Das Filtrat der Oxalatfällung enthält neben dem Rest der seltenen Erden das gesamte Beryllium und Eisen aus dem Ausgangsmaterial. In unserem Falle überwog das Eisen, so daß seine Entfernung zweckmäßig der nächste Schritt des Arbeitsganges sein mußte.

Bei dem üblichen Verfahren zur Trennung des Berylliums vom Eisen mit Natronlauge würden die seltenen Erden das Eisen begleiten; ihre Gewinnung wäre dann kaum noch rationell durchführbar. Außerdem würde eine doppelte Umfällung des Berylliums mit Ammoniak erforderlich sein, wenn man die erheblichen adsorbierten Alkalimengen einigermaßen entfernen will. Es wären also 3 Hydroxydfällungen auszuführen, die aber wegen schlechter Filtrierbarkeit, Beanspruchung sehr großer Fällungsvolumina und starker Adsorption im präparativen Maßstab ungemein lästig sind. Wir versuchten, die

¹⁾ G. URBAIN, Ann. Chim. Phys. [7] 19 (1900), 209f.

Hydroxydfällung ganz zu umgehen und — wenn auch auf Kosten der Ausbeute — den erheblichen Unterschied der Löslichkeit von Beryllium¹⁾ und Eisen(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure auszunutzen, indem wir das eingeeigte Filtrat der Oxalatfällung mit HCl-Gas sättigten (Versuche von LISELOTTE PUHLSCHNEIDER). An Stelle der erwarteten Fällung von Berylliumchlorid erhielten wir aber stets — auch nach Zerstörung der Oxalsäure und Oxydation evtl. noch zweiseitigen Eisens — orangegelbe eisenhaltige Kristalle, die zweifellos mit der von NEUMANN²⁾ dargestellten Verbindung $\text{BeCl}_2 \cdot \text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identisch sind.

Für unsere Zwecke geeignet erwies sich schließlich die Fällung des Berylliums mit Ammoniak, wobei das Eisen nach vorauf gegangener Reduktion mit SO_2 durch Gegenwart ausreichender Mengen von Ammoniumsalzen in Lösung gehalten wird. Wir müssen damit allerdings die Nachteile einer Hydroxydfällung in Kauf nehmen, benötigen aber nur diese eine derartige Fällung. Dafür fällt das Beryllium dabei in einer Form an, die für den weiteren Arbeitsgang gerade erforderlich ist, ferner werden gleichzeitig die Reste der seltenen Erden vom Eisen getrennt, wodurch auch deren spätere Gewinnung leicht möglich wird, und schließlich ist dieser Weg mit keinerlei Verlusten an seltenen Erden oder Beryllium verbunden.

Dieses Verfahren ist den bekannten Al/Fe^{II}-Trennungen nachgebildet. Bei diesen ist man aber bestrebt, in saurer Lösung zu arbeiten, indem man das Aluminium als basisches Acetat oder als Phosphat fällt. Unter diesen Umständen kann man die Reduktion des Eisens mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vornehmen, und ohne Luftausschluß filtrieren. In unserem Falle sollen außer Berylliumhydroxyd auch die Reste der seltenen Erden gefällt werden. Das ist nur bei schwach alkalischer Reaktion möglich. Mit steigendem pH-Wert wird das zweiseitige Eisen aber zunehmend empfindlicher gegen den Luftsauerstoff. Wir führten die Fällung deshalb unter Wasserstoff aus. Auch die Filtration unter Luftausschluß vorzunehmen, wäre beim Arbeiten im präparativen Maßstabe nur mit unverhältnismäßig großem Aufwande möglich. Wir fanden nun, daß ein ziemlich geringer Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ³⁾ zum Fällungsgemisch das zweiseitige

¹⁾ Vgl. W. SEIDEL u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941), 370.

²⁾ G. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. **244** (1888), 332, 335; Ber. dtsch. chem. Ges. **18** (1885), 2893.

³⁾ In der Literatur ist die Verwendung von Hyposulfit nur bei der Al/Fe- und Be/Fe-Trennung unter anderen Bedingungen kurz erwähnt. Vgl. GMELINS Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Al, A., S. 444. — PH. BARBIER, Bull. Soc. chim. France [4] **7** (1910), 1027.

Eisen genügend lange Zeit vor der Oxydation schützt, so daß die Filtration an der Luft vorgenommen werden kann. Das Hyposulfit darf nur erst nach der Abkühlung auf 45° zugesetzt werden, weil sonst unter Zersetzung des Hyposulfits FeS gebildet wird, wobei gleichzeitig freie Schwefelsäure entsteht, so daß die Hydroxydfällung zum Teil wieder in Lösung geht.

Der beschriebenen Hydroxydfällung lassen wir eine Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure, die bei der Fällung der seltenen Erden in das Filtrat gelangt ist, voraufgehen. Dies ist erforderlich, weil der mit Ammoniak erzeugte Niederschlag sonst bei der anschließenden Operation 4, vermutlich infolge eines Gehaltes an basischen Berylliumoxalaten, nur teilweise in Essigsäure löslich ist und weil die Ausbeute bei der Destillation des basischen Berylliumacetats dann sehr schlecht wird. Merkwürdigerweise ist unter diesen Umständen der große, nicht destillierbare Anteil des Berylliums in Salzsäure nur zum kleinen Teil löslich, während bei vorhergehender Zerstörung der Oxalsäure nur wenig Beryllium bei der Destillation zurückbleibt und dieser Rückstand vollständig salzsäurelöslich ist.

Die Zerstörung der Oxalsäure ist auch deswegen erwünscht, weil nach unseren Erfahrungen ihre Gegenwart die Fällung der Yttererden und des Berylliums mit Ammoniak ähnlich wie die von Aluminium- und Scandiumhydroxyd¹⁾ unvollständig macht. Es bleiben unter unseren Bedingungen großenordnungsmäßig 100 mg Oxyde im Liter gelöst; wir überzeugten uns, daß diese Löslichkeit durch Zerstörung der Oxalsäure praktisch zum Verschwinden gebracht wird.

Die Zersetzung der Oxalsäure mit KMnO₄ entspricht insofern nicht ganz unserem angestrebten Ziel, als damit vor der Fällung der stark adsorbierenden Hydroxyde zwei nicht flüchtige Partner, K und Mn, eingeführt werden. Aber erstens ist ihre Menge relativ gering, zweitens wird durch den Hyposulfitzusatz auch das Mangan vor Oxydation durch die Luft geschützt. Andere Zerstörungsverfahren für die Oxalsäure, z. B. mit konz. HNO₃, erwiesen sich als ungemein langwierig. — Die erforderliche Menge KMnO₄ muß vorher gesondert nach starker Verdünnung und Mn^{II}-Zusatz bestimmt werden; denn unmittelbar in dem stark salzauren Filtrat der Oxalatfällung ist infolge von Oxydation der Salzsäure kein Endpunkt feststellbar.

Arbeitsvorschrift, Teil 3: Eine kleine Probe des Filtrates von Operation 2 wird zur Ermittelung des Permanganatverbrauchs (außer der Oxalsäure wird dabei auch eventuell noch vorhandenes zweiwertiges Eisen oxydiert) stark verdünnt und nach Zusatz von Mn(II)-salz mit KMnO₄ titriert.

2 Liter des Filtrates von Operation 2 werden in einem 10-Liter-Kolben mit 6 Liter Wasser verdünnt. Der Kolben ist mit einem bis auf den Boden und einem nur bis in den Hals reichenden Gaszuleitungs- und einem Gasableitungsrohr sowie einem Tropftrichter versehen. Nach Erwärmung auf

¹⁾ Vgl. W. FISCHER u. R. BOCK, Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 152, 188.

60° wird die erforderliche Menge KMnO_4 in möglichst konzentrierter Lösung langsam unter guter Durchmischung zugesetzt. Dann fügt man ~ 500 bis 700 g festes NH_4Cl (über die im Einzelfalle erforderliche Menge vgl. unten) zu, erhitzt unter Einleiten von SO_2 bis zum Sieden und hält die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang nahe dem Siedepunkt, während noch langsam SO_2 durch die Lösung perlt. Dann entfernt man die Flamme, ersetzt den SO_2 - durch einen H_2 -Strom und versetzt mit konzentrierter karbonatfreier NH_3 -Lösung, bis die Fällung gerade beendet ist. Die Vollständigkeit der Fällung erkennt man, wenn man vor erneutem NH_3 -Zusatz den Wasserstoff durch das kurze Rohr eintreten läßt, so daß sich der Niederschlag absetzen kann; zur Durchmischung leitet man nach NH_3 -Zugabe das Gas wieder durch das lange Rohr in die Flüssigkeit. — Die Fällung soll rein weiß aussehen. Man achte auf die Farbe schon bei Beginn der Fällung; ist sie bräunlich, so war die Reduktion des Eisens unvollständig; ist sie grünlich [unreines Fe(OH)_2], so wurde zu wenig NH_4Cl zugesetzt. In beiden Fällen löst man den Niederschlag wieder in Salzsäure und korrigiert den Fehler. Wird der Niederschlag erst gegen Ende der Fällung grünlich, so ist Fe(OH)_2 infolge eines zu großen NH_3 -Überschusses ausgefällt worden.

Nach Beendigung der Fällung läßt man auf 45° abkühlen, setzt dann eine frisch bereitete Lösung¹⁾ von 70 g Natriumhyposulfit (wir verwandten „Natriumhydrosulfit BASF“) in einem Gemisch von 500 cm³ Wasser und 20 cm³ verdünnter NH_3 -Lösung zu und mischt gut durch. Nunmehr kann der Wasserstoffstrom abgestellt und der Niederschlag ohne weitere Vorsichtsmaßregeln abgesaugt werden. Waschen mit einer höchstens 45° warmen Lösung von 10 g Natriumhyposulfit + 20 g NH_4Cl in 1 Liter Wasser, dann mit 1 Liter reinen Wassers. Filtrat und Waschwässer verwerfen.

Bei dieser Arbeitsweise werden die seltenen Erden und das Beryllium quantitativ gefällt. Die Abtrennung des Eisens ist nicht ganz vollständig; aus Lösungen, in denen das Gewichtsverhältnis $\text{BeO} : [\text{Y}]_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 0,2 : 1,6$ war, erzielten wir Niederschläge, bei denen dies Verhältnis 1 : 0,2 : 0,05—0,03 betrug. Der kleine im Niederschlag verbleibende Rest des Eisens stört im Gegensatz zu dem vorher vorhandenen Überschuß die nachfolgenden Operationen nicht mehr.

4. Abtrennung des Berylliums durch Destillation als basisches Acetat

Beim Eindampfen einer Lösung von Berylliumhydroxyd in Essigsäure beliebiger Konzentration hinterbleibt basisches Berylliumacetat²⁾ $[(\text{OBe}_4)(\text{OOCCH}_3)_6]$, das auf Grund seiner Löslichkeit in

¹⁾ Zur Vermeidung von Klumpenbildung und Zersetzung ist das Hyposulfit langsam unter Röhren in das Wasser einzutragen.

²⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellung in GMELINS Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Be, S. 151ff.

Chloroform bzw. seines niederen Siedepunktes von 330° eine Trennung des Berylliums von sämtlichen Metallen ermöglicht. Nach unseren Erfahrungen verläuft die Trennung durch Destillation glatter als diejenige vermittels Chloroform. Die obige sehr einfache Darstellungsweise führt allerdings das Beryllium nicht vollständig in das basische Acetat über, so daß bei der Destillation etwa 10—20% im Rückstand verbleiben. Eine Nachbehandlung des rohen Acetats mit Eisessig unter Feuchtigkeitsausschluß könnte die Ausbeute bei der Destillation verbessern; doch erschien in unserem Falle der damit verbundene Material- und Zeitaufwand nicht erforderlich, weil ja der Destillationsrückstand in den Arbeitsgang zurückkehrt (vgl. Ziffer 5).

Arbeitsvorschrift, Teil 4: Der feuchte Niederschlag der NH₃-Fällung wird in möglichst wenig Eisessig warm gelöst und auf dem Sandbade vollständig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird bei Atmosphärendruck destilliert. Da der Schmelzpunkt des basischen Berylliumacetats mit 283° nahe dem Siedepunkte von 330° liegt, bedient man sich dazu zweckmäßig einer ähnlichen Anordnung — unter Fortfall der Pumpe —, wie wir sie früher¹⁾ zu Sublimationszwecken beschrieben haben; für die hier zu verarbeitenden größeren Mengen empfiehlt es sich, dabei Porzellanschalen von etwa 10 cm Weite zu verwenden und elektrisch (allmählich bis auf ~ 380°) zu heizen. Es lassen sich so etwa 0,5 kg rohes Acetat in einer Operation verarbeiten.

5. Behandlung des Destillationsrückstandes

Der Rückstand von 4 beträgt bis zu 5% der Menge des Ausgangsmaterials und besteht aus Oxyden von Be und seltenen Erden in großenordnungsmäßig etwa gleichen Mengen und etwas weniger Fe₂O₃; ferner können hier gewisse Verunreinigungen des Gadolinit, soweit sie beim Aufschluß mit HCl in Lösung gegangen sind, angereichert werden, wie unter anderem Al, Ti, Zr.

In unserem Falle löste sich dieser Rückstand in warmer konzentrierter Salzsäure bis auf einen unbedeutenden Oxydrest (vornehmlich SiO₂) und etwas verkohlte organische Substanz. Die Lösung kann entsprechend der ähnlichen Zusammensetzung wie die Aufschlußlösung des Gadolinit behandelt werden.

Der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln für die vorliegende Untersuchung.

¹⁾ W. FISCHER u. R. BOCK, Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 171.

Zusammenfassung

Es wird ein Weg zur praktisch verlustlosen präparativen Verarbeitung von Gadolinit beschrieben. Dieses Ziel wird bei hohem Reinheitsgrad der gewonnenen Präparate durch die Kombination von nur 4 günstig ineinandergreifenden, einfach ausführbaren Einzeloperationen erreicht. Vgl. die Übersicht auf S. 73.

Freiburg i. Br., Anorganische Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums.

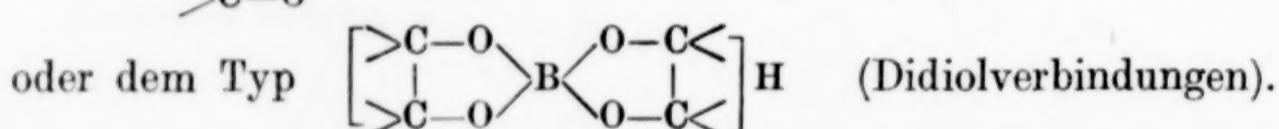
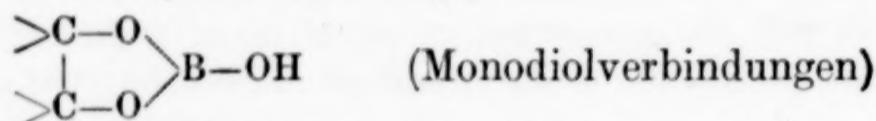
Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1942.

Borsäure und Oxyverbindungen. I**Über die Komplexbildung von Borsäure mit Salicylsäure in wäßriger Lösung**

Von HARALD SCHÄFER

Mit 2 Abbildungen im Text

Die Beobachtung, daß die Borsäure in wäßriger Lösung mit geeigneten Oxyverbindungen unter Bildung neuer Verbindungen reagiert, hat eine außerordentlich große Anzahl weiterer Veröffentlichungen zur Folge gehabt¹⁾. Die entstehenden Verbindungen entsprechen, wie P. H. HERMANS²⁾ fand, dem Typ



Enthält die organische Komponente eine größere Anzahl reaktionsfähiger Oxygruppen, dann ergeben sich weitere Reaktionsmöglichkeiten, wobei sich die entstehenden Verbindungen auf die obigen Grundtypen zurückführen lassen.

Sieht man von den Arbeiten, die die maßanalytische Bestimmung der Borsäure behandeln, ab, so lassen sich zwei Arbeitsrichtungen erkennen, die allerdings nicht scharf gegeneinander abzugrenzen sind:

1. Untersuchungen, in denen man aus der Beobachtung einer eintretenden oder ausbleibenden Verbindungsbildung mit Borsäure Rückschlüsse auf die Konstitution der Oxyverbindungen zieht³⁾ und

¹⁾ Als erster hat wohl BIOT [Mém. Acad. France **16** (1837) 229] eine solche Reaktion beobachtet. Er stellte fest, daß die optische Aktivität der Weinsäure und der Äpfelsäure durch Zusatz von Borsäure erhöht wird.

²⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925), 83.

³⁾ Zum Nachweis einer Verbindungsbildung werden meist Leitfähigkeitsmessungen herangezogen. Diese Studien wurden von G. MAGNANINI begonnen (Z. phys. Chem. **6** (1890), 58; **11** (1893), 281] und vor allem von J. BÖSEKEN und seinen Schülern im großen Umfang weitergeführt.

2. Arbeiten, die mit Hilfe physikalischer Messungen¹⁾ etwas über die in einer wäßrigen Auflösung von Borsäure und Oxyverbindung vorliegenden Komplexverbindungen auszusagen versuchen. Von dieser zweiten Gruppe soll hier die Rede sein.

Die meisten der neu entstehenden Borverbindungen haben nur geringe Komplexfestigkeiten. Deshalb und weil meist mehrere Verbindungstypen nebeneinander in der Lösung vorliegen, führen solche Untersuchungen oft nicht zu eindeutigen, ja zum Teil sogar zu einander widersprechenden Ergebnissen. Diese Unsicherheit wird dadurch erhöht, daß man für Borsäure und eine bestimmte Oxyverbindung — auch wenn die physikalischen Untersuchungen mehrere Arten von Komplexverbindungen anzeigen — auf präparativem Wege niemals alle die zu erwartenden Verbindungstypen aus der wäßrigen Lösung isolieren konnte²⁾ ³⁾. Die präparative Bestätigung der verschiedenen in Lösung nebeneinander vorliegenden Arten von Borsäurekomplexverbindungen fehlt also noch.

Zu diesem Thema soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern.

¹⁾ Unter anderem wurden gemessen: Leitfähigkeit, Drehung, Rotationsdispersion, Lichtbrechung und Oberflächenspannung. Endlich liegen auch dilatometrische und kryoskopische Messungen, Bestimmungen der Wasserstoffionenkonzentration und der Löslichkeitsbeeinflussung sowie Untersuchungen des Ramanspektrums vor.

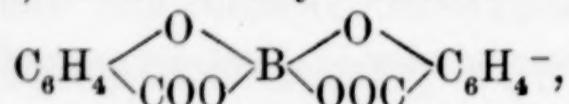
²⁾ Über die isolierten Verbindungen dieser Art vergleiche vor allem die zusammenfassende Darstellung von P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 83.

³⁾ Als Hinweis für die Isolierbarkeit der beiden für ein einfaches Diol zu erwartenden Säuren — der Mono- und der Didiolborsäure — darf man die folgenden Beobachtungen betrachten:

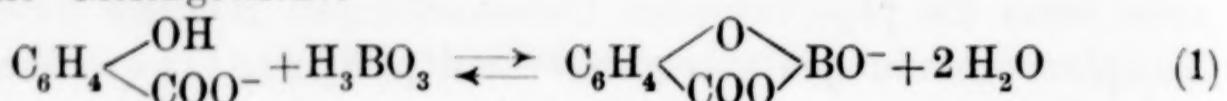
P. H. HERMANS [Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 83, insbesondere S. 92, 110] hat von der cis-Cycloheptandiolborsäure eine geringe Menge des Anilinsalzes dargestellt, von dem er vermutet, daß es dem bisher für dieses Diol unbekannten Didioltyp angehört (der Monodioltyp ist davon bekannt). „Die Vermutung beruht nur auf einer (nicht sehr genauen) Bestimmung des Borgehaltes.“ Die Substanz war jedoch zersetzt, ehe eine exakte Analyse durchgeführt werden konnte. Die erneute Darstellung der Substanz gelang P. H. HERMANS nicht.

Ferner hat C. J. MAAN [Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48 (1929), 332] vom 1-Phenylcyclopentan-cis-1,2-diol die Mono- sowie die Didiolborsäure beschrieben. Soweit man den knappen Angaben MAANS entnehmen kann, wurde dabei die Didiolborsäure durch Extraktion einer wäßrigen Lösung mit Chloroform und Kristallisation aus Chloroform gewonnen. Die Forderung, daß beide Typen von Borverbindungen unmittelbar aus wäßriger Lösung gewonnen werden sollen, ist also nicht erfüllt.

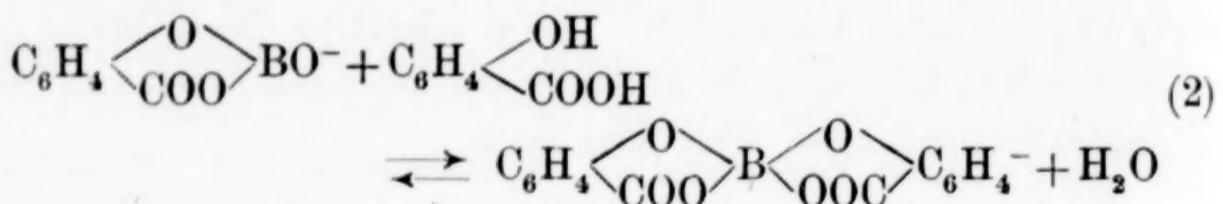
Im folgenden werden in dem verhältnismäßig einfachen System einer wäßrigen Auflösung von Borsäure, Salicylsäure und Salicylat, in dem nur zwei Typen von Komplexverbindungen zu erwarten waren, nämlich Monosalicylboration $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{COO} \end{array}\text{B}\text{O}^-$ (das noch Wasser angelagert haben kann) und Disalicylboration



zunächst durch Gleichgewichtsuntersuchungen die Existenzbedingungen für beide Verbindungstypen festgestellt. Diese Arbeit behandelt also die Gleichgewichte



und



In der daran anschließenden Mitteilung¹⁾ wird dann gezeigt werden, daß auf Grund dieser Versuche außer den bekannten Disalicylboraten auch Salze der Monosalicylborsäure isolierbar sind.

1. Das Gleichgewicht Salicylat+Borsäure \rightleftharpoons Monosalicylborat

Die Existenz von Monosalicylboraten in wäßriger Lösung hat I. M. KOLTHOFF²⁾ nachgewiesen. Er schloß die Bildung einer neuen Verbindung aus der erhöhten Löslichkeit der Borsäure bei Zusatz von Natriumsalicylat im Vergleich zur Borsäurelöslichkeit in Wasser. Auf Grund der Tatsache, daß Silbersalicylat bei Borsäurezusatz eine erhöhte Löslichkeit zeigt (verwendet wurden 0,1 und 0,5 m-Borsäurelösungen), konnte I. M. KOLTHOFF „Komplexzerfallskonstanten“³⁾ ableiten und dadurch das Vorliegen von Monosalicylborat bestätigen⁴⁾.

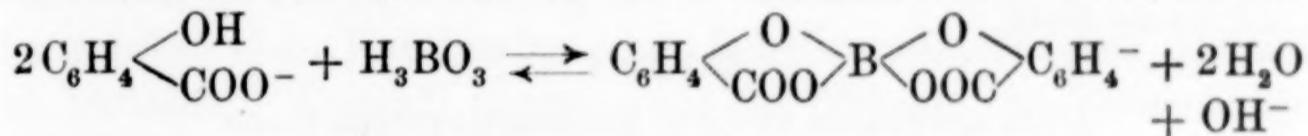
¹⁾ Vgl. die folgende Abhandlung.

²⁾ I. M. KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **45** (1926), 607.

³⁾ Der von KOLTHOFF gebrauchte Ausdruck „Komplexzerfallskonstanten“ wird hier beibehalten, obwohl es zweifelhaft ist, ob die Monodiolverbindungen als echte Komplexe aufzufassen sind.

⁴⁾ I. M. KOLTHOFF hat ferner aus der Löslichkeit von Salicylsäure in Borsäurelösungen Komplexzerfallskonstanten für die Monosalicylborsäure berechnet. Da er aber dabei die Bildung der Disalicylborsäure nicht berücksichtigte, deren Konzentration in solchen sauren Lösungen bedeutend ist (vgl. später Abb. 2), erübrigts es sich, hier auf diese Versuche näher einzugehen.

Bei den eigenen Versuchen zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten für die Monosalicylboratbildung wurde an Stelle der von KOLTHOFF benutzten Borsäurelösung eine Lösung von „Natriummonosalicylborat“, d. h. eine Natriumsalicylatlösung, die eine äquimolare Menge Borsäure enthielt, verwendet. In einer solchen Lösung besteht bereits ein Gleichgewicht im Sinne der Reaktionsgleichung (1). Die Löslichkeit des für diese Versuche verwendeten Cadmiumsalicylats $\text{Cd}\left(\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO} \end{array}\right)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^1$ muß in einer „Natriummonosalicylboratlösung“ daher kleiner sein als in Wasser. Aus dieser verminderten Löslichkeit des Cadmiumsalicylats wurde die Gleichgewichtskonstante für die Monosalicylboratbildung berechnet. Wesentlich ist, daß auf diesem Wege nur die reine Monosalicylboratbildung ohne Störung durch die Entstehung von Disalicylborat gemessen wird. Disalicylboratbildung findet nur in saurer Lösung statt, nicht merklich aber in neutraler oder alkalischer Lösung. Das folgt schon daraus, daß „Natriummonosalicylboratlösungen“ neutral reagieren (pH etwa 6,5). Disalicylboratbildung würde aber alkalische Reaktion zur Folge haben:



Die Abhängigkeit der Komplexbildung vom Säuregrad der Lösung wird später (S. 93) noch eingehender behandelt werden.

Die Ausführung der Versuche

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei $22 \pm 0,2^\circ\text{C}$ vorgenommen. Durch Kontrollanalysen wurde in jedem Falle die völlige Sättigung der Lösungen mit Cadmiumsalicylat bestätigt. Die Bestimmung des Cadmiums erfolgte dabei als Anthranilat²⁾. Die Löslichkeit von Cadmiumsalicylat in Wasser beträgt 0,0316 Mol/Liter.

Das Löslichkeitsprodukt L ist $1,262 \cdot 10^{-4}$.

Mit Hilfe der Anfangskonzentration an „Natriummonosalicylborat“, des Löslichkeitsprodukts L des Cadmiumsalicylats und der durch Analyse ermittelten Cadmiumkonzentration $[\text{Cd}^{++}]$ gewinnt man die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erforderlichen Konzentrationen wie folgt:

¹⁾ Über Darstellung und Analyse des Cadmiumsalicylats vgl. die folgende Abhandlung.

²⁾ Vgl. H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen, 2. Aufl., S. 102 (1937).

$$\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_{\text{E}}^{\text{1)}} = \sqrt{L/\text{Cd}^{++}}$$

$$\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_{\text{A}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Anfangskonzentration der vorgelegten} \\ \text{„Natriummonosalicylboratlösung“} + 2[\text{Cd}^{++}] \end{array} \right.$$

$$\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{COO} \end{array} \right]_{\text{E}} = \left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_{\text{A}} - \left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_{\text{E}}$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{E}} = [\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{A}} - \left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{COO} \end{array} \right]_{\text{E}}$$

Mit Hilfe dieser Konzentrationen gewinnt man, wenn in der Reaktion (1) (vgl. S. 84) $[\text{H}_2\text{O}]$ als konstant angesehen und mit in die Konstante hineingenommen wird

$$K_1 = \frac{\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{COO} \end{array} \right]_{\text{E}}}{\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_{\text{E}} [\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{E}}}$$

Die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Bildungskonstante des Monosalicylboration

Konzentration der vorgelegten Lösung von Na-monosalicylborat in Mol/Liter = $[\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{A}}$	$[\text{Cd}^{++}]_{\text{E}}$ in Mol/Liter 10^2	K_1
0,025	2,820	21
0,050	2,555	23
0,10	2,097	23

Die Übereinstimmung der für K_1 ermittelten Werte ist befriedigend und beweist, daß die Bildung von Monosalicylborat in der angenommenen Weise vor sich geht. Der Wert für $K_1 = 23$ steht in guter Übereinstimmung mit der von I. M. KOLTHOFF²⁾ aus der Löslichkeit von Silbersalicylat in Borsäurelösungen ermittelten Zerfallskonstanten

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{BO}_3] \left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]}{\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{COO} \end{array} \right]}$$

¹⁾ Index E = Konzentration nach Einstellung des Gleichgewichts.
Index A = Konzentration bei volliger Aufspaltung der Verbindung.

²⁾ I. M. KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45 (1926), 607.

KOLTHOFF fand für K die Werte $5,1 \cdot 10^{-2}$ und $4,2 \cdot 10^{-2}$. Die reziproken Werte der Zerfallskonstanten, also die Werte für die Bildungskonstante, betragen demnach 19,6 und 23,8.

Aus den später zu besprechenden Löslichkeitsbestimmungen von Salicylsäure in Borsäurelösungen folgt für K_1 ein Wert gleicher Größe.

2. Das Gleichgewicht

Monosalicylborat + Salicylsäure \rightleftharpoons Disalicylborat

Die Bildung von Mono- und Didiolborsäuren ist als Esterbildung anzusehen. Allerdings verläuft diese Reaktion im Gegensatz zu „normalen“ Veresterungen in den meisten Fällen unmeßbar schnell. Dieses von den „gewöhnlichen“ Estern abweichende Verhalten der Borsäureverbindungen hat manche Autoren veranlaßt, überhaupt an deren Esternatur zu zweifeln. So ziehen W. D. BANCROFT und H. L. DAVIS¹⁾ Aktivitätseinflüsse zur Erklärung der Erhöhung des Säuregrades einer Borsäurelösung durch Oxyverbindungen heran und lehnen eine Esterbildung ab mit der Begründung: „die Bildung der in Frage kommenden Säureester ist viel zu schwierig, um in verdünnter Lösung bei Zimmertemperatur ohne Katalysator oder Dehydratationsreagens zustande zu kommen.“ COOPS²⁾ nimmt zwar die Bildung von Verbindungen zwischen Borsäure und Oxyverbindungen an, glaubt aber, daß die in Lösung entstehenden Borsäureverbindungen, die die typische Erhöhung des Säuregrades verursachen, Additionsverbindungen der organischen Substanz an Borsäure seien, also ohne Wasseraustritt entstehen. Im Hinblick auf die Arbeit von COOPS hat P. H. HERMANS³⁾ darauf hingewiesen, daß die Bildung und Verseifung von Estern der Borsäure außerordentlich schnell erfolgt, so daß Bedenken gegen eine Formulierung als Ester nicht als gerechtfertigt erscheinen.

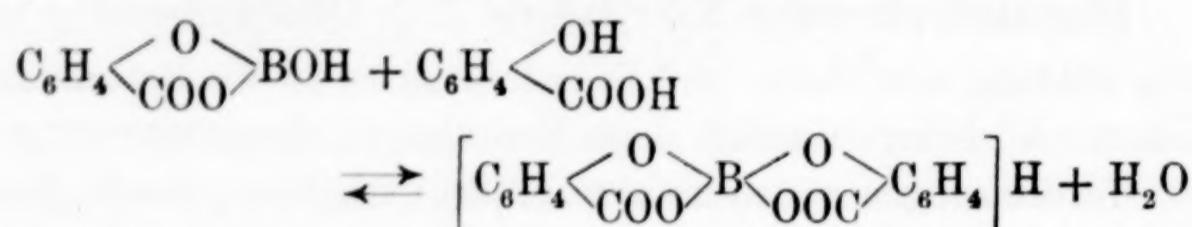
Nach den Arbeiten von J. BÖESEKEN sowie der genannten Veröffentlichung von P. H. HERMANS kann wohl kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß es sich bei den Borsäure-Polyoxyverbindungen tatsächlich um esterartige Verbindungen handelt. Ein neuer Beweis hierfür ist das Verhalten der Disalicylborsäure. Diese besitzt nämlich eine meßbare Bildungsgeschwindigkeit, so daß sich ihre Entstehung auch in verdünnter wäßriger Lösung messend verfolgen läßt. Die Disalicylborsäure schlägt demnach insofern eine Brücke zwischen den bekannten Borsäure-Diolkomplexen und den „gewöhn-

¹⁾ W. D. BANCROFT u. H. L. DAVIS, J. physic. Chem. **34** (1930), 2479.

²⁾ Vgl. bei P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925), 92.

³⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925), 83.

lichen“ Estern, als sie ihrer Konstitution nach zweifellos mit den übrigen Didiolborsäuren zu vergleichen ist, trotzdem aber, wie die „gewöhnlichen“ Ester eine zeitlich meßbare Bildungsgeschwindigkeit besitzt. Die verhältnismäßig geringe Geschwindigkeit bei der Einstellung des Gleichgewichts (2) (S. 84) ermöglicht die maßanalytische Bestimmung von Disalicylborsäure neben Monosalicylborsäure und Salicylsäure. Aus der Reaktionsgleichung



erkennt man, daß mit zunehmender Dikomplexbildung die titrierbare, freie Säure abnimmt. Man kann die im Gleichgewicht vor-

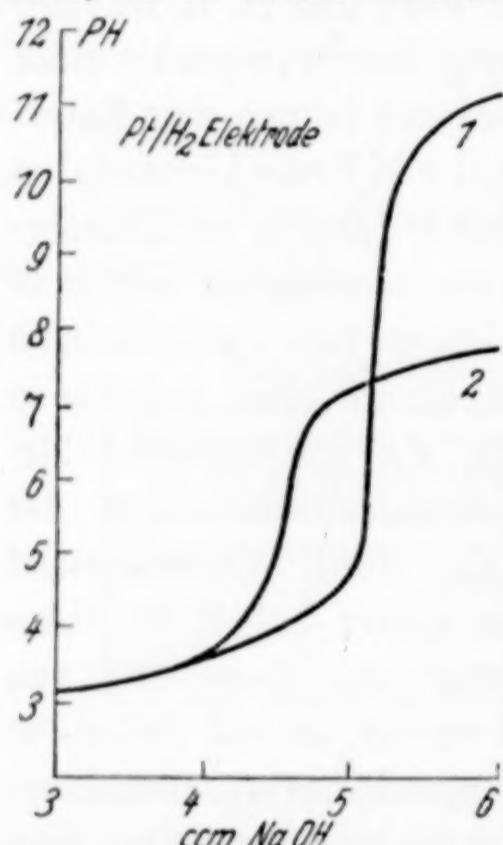


Abb. 1. Titrationskurven

- 1 = Salicylsäure
- 2 = Salicylsäure + Borsäure

liegende Summe der Säuren (Salicylsäure-Monosalicylborsäure, Disalicylborsäure) bei 20° auf $\text{pH} = 6$ (Bromkresolpurpur als Indikator) scharf titrieren, ohne daß dabei eine merkliche Aufspaltung der Disalicylborsäure eintritt. Titriert man da, nach weiter in der Siedehitze, dann wird die Disalicylborsäure vollständig zerlegt¹⁾. Man findet also einen Gesamtlaugenverbrauch, der der vorliegenden gesamten Salicylsäure entspricht. Aus der Differenz beider Titrationen (bei 20° und bei 100°) ergibt sich die Menge der Disalicylborsäure. Die Anwendbarkeit dieser Titrationen zur Bestimmung von Disalicylborsäure und Gesamtsalicylsäure ist durch eine Reihe von Modellversuchen sichergestellt worden, die hier der Kürze halber nicht näher beschrieben werden sollen. Die Abb. 1 zeigt den Verlauf der potentiometrischen Titrierkurve einer Salicylsäurelösung ohne Borsäure sowie mit Borsäurezusatz nach Einstellung des Gleichgewichts. Die Verschiebung

¹⁾ O. DIMROTH, [Lieb. Ann. 446 (1926), 97, 120] erwärmt bei der Analyse seiner Salicylsäure-Borsäureverbindungen deren wäßrige Lösung nach Zugabe eines Überschusses von Bariumhydroxyd $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Er erwähnt dabei, daß dadurch das Salz einer komplexen Borsalicylsäure zerlegt wird, geht aber nicht näher darauf ein. Offenbar handelt es sich auch in diesem Falle um eine Aufspaltung von Disalicylborsäure im Sinne der obenstehenden Gleichung.

des Potentialsprunges entspricht der vorliegenden Menge von Disalicylborsäure. Diese maßanalytische Bestimmbarkeit der Disalicylborsäure wurde zur Ermittlung der Komplexkonstanten K_2 herangezogen. Aus der für die Entstehung von Disalicylborat maßgebenden Gleichung (2) (S. 84) ergibt sich, wenn das Wasser mit in die Konstante hineingenommen wird:

$$K_2 = \frac{[C_6H_4<\overset{O}{\text{COO}}>B<\overset{O}{\text{OOC}}>C_6H_4^-]_E}{[C_6H_4<\overset{O}{\text{COO}}>BO^-]_E [C_6H_4<\overset{OH}{\text{COOH}}>]_E}$$

Ausführung der Versuche

Die Vorbereitung der Versuche erfolgte so, daß eingewogene Mengen reinster Salicylsäure in 100 cm^3 einer $0,050 \text{ m}$ - „Natriummonosalicylboratlösung“ aufgelöst wurden. Zur Einstellung des Gleichgewichts (2) (S. 84) blieben die Proben einen Tag bei $22^\circ \pm 1^\circ \text{ C}$ stehen. Danach erfolgte die Bestimmung der freien Säure durch Titration auf $\text{p}_\text{H} = 6$ (Indikator: Bromkresolpurpur). Die zur Berechnung von K_2 notwendigen Größen ergeben sich unter Benutzung der im ersten Abschnitt ermittelten Gleichgewichtskonstanten für die Monosalicylboratbildung $K_1 = 23$ wie folgt¹⁾:

$$[C_6H_4<\overset{OH}{\text{COO}}>]_A = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ m},$$

$$[H_3BO_3]_A = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ m},$$

$[C_6H_4<\overset{OH}{\text{COO}}>]_A^{1)}$ folgt aus der eingewogenen Salicylsäure,

$[C_6H_4<\overset{OH}{\text{COO}}>]_E^{1)}$ durch Titration bestimmt (20°),

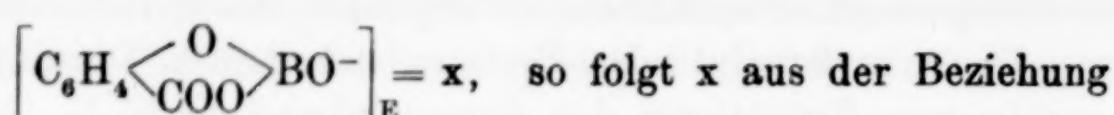
$$[C_6H_4<\overset{O}{\text{COO}}>B<\overset{O}{\text{OOC}}>C_6H_4^-]_E = [C_6H_4<\overset{OH}{\text{COO}}>]_A - [C_6H_4<\overset{OH}{\text{COO}}>]_E,$$

setzt man nun

$$[H_3BO_3]_{A'} = [C_6H_4<\overset{OH}{\text{COO}}>]_{A'} = [C_6H_4<\overset{OH}{\text{COO}}>]_A - [C_6H_4<\overset{O}{\text{COO}}>B<\overset{O}{\text{OOC}}>C_6H_4^-]_E$$

¹⁾ Zur Vereinfachung dieser Rechnungen werden gewisse Vernachlässigungen gemacht. Die dadurch entstehenden Fehler sind zweifellos nur klein. So wird die Dissoziation der Salicylsäure, die ja in Anbetracht der hohen Salicylatkonzentration nur gering ist, vernachlässigt. Ferner werden die komplexen Säuren als stärker als Salicylsäure angesehen, eine Annahme, für die eine Reihe von Gründen sprechen und die auch durch die Versuche des Abschnittes 3 bestätigt wird.

und



$$K_1 = \frac{x}{([H_3BO_3]_{A'} - x) \left(\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_{A'} - x \right)}$$

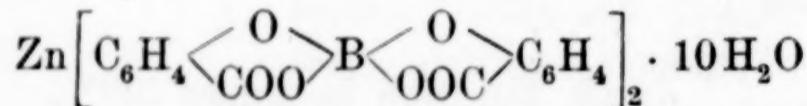
In der folgenden Tabelle 2 sind die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2
Bildungskonstante des Disalicylborations

$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{COOH} \end{array} \right]_A$ in Mol/Liter · 10 ²	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{COOH} \end{array} \right]_E$ in Mol/Liter · 10 ²	K_2
1,820	0,642	134
1,305	0,426	135
0,913	0,282	134
0,462	0,135	132
1,000 ¹⁾	0,867	121

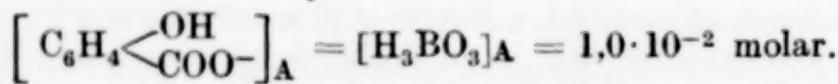
Die befriedigende Übereinstimmung der für K_2 berechneten Werte beweist die Gültigkeit der Reaktionsgleichung (2) (S. 84). Sie bestätigt gleichzeitig erneut die Richtigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_1 = 23$.

In der letzten Zeile der Tabelle 2 ist ein Versuch mit Zinkdisalicylborat²⁾



eingetragen. Von diesem Salz wurde eine $5,00 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung hergestellt. Nach Einstellung des Gleichgewichts erfolgte Titration und Berechnung in bekannter Weise. In diesem Falle geschah die Gleichgewichtseinstellung durch Aufspaltung der Dikomplexverbindung, während bei den vorhergehenden Versuchen der Aufbau aus den Bestandteilen stattfand. Die geringe Abweichung des auf diesem Wege ermittelten Wertes für K_2 ist wohl auf die gemachten Vernachlässigungen zurückzuführen.

¹⁾) Versuch mit Zinkdisalicylborat. Hier ist



²⁾) Dargestellt nach A. FOELTING (FRIEDLÄNDER X, 1109), vgl. dazu auch P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 83, 109.

Aus Löslichkeitsbestimmungen von Salicylsäure in Borsäurelösungen kann für K_2 ein Wert von ähnlicher Größe berechnet werden, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll.

3. Die Gleichgewichtslage in Auflösungen von Borsäure und Salicylsäure

Sättigt man Borsäurelösung mit Salicylsäure, bestimmt dann die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung und titriert schließlich die freie Säure bei 20° C sowie die Gesamtsäure bei 100° C, so kann man aus diesen Ergebnissen sowohl die Gleichgewichtskonstante K_1 für die Bildung von Monosalicylborat wie auch die Komplexbildungskonstante K_2 für die Bildung von Disalicylborat ableiten. Allerdings muß dabei die vereinfachende Annahme gemacht werden, daß die Monosalicylborsäure ebenso wie die Disalicylborsäure in diesen verdünnten Lösungen praktisch vollständig dissoziiert ist. Diese Annahme dürfte erlaubt sein, wie die annähernde Übereinstimmung der so erhaltenen Ergebnisse mit den auf anderen Wegen ermittelten K -Werten zeigt.

Die Borsäurelösungen wurden bei $22,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ mit Salicylsäure als Bodenkörper bis zur Sättigung geschüttelt. Bei dieser Temperatur ist eine gesättigte wäßrige Lösung von Salicylsäure $1,388 \cdot 10^{-2}$ molar und zeigt eine Wasserstoffionenkonzentration¹⁾ $[\text{H}^+] = 3,02 \cdot 10^{-3}$ molar. Daraus folgt das Löslichkeitsprodukt $L = [\text{H}^+]^2 = 9,12 \cdot 10^{-6}$ und die konstante Sättigungskonzentration der undissozierten Salicylsäure

$$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COOH} \end{array} \right] = 1,388 \cdot 10^{-2} - 0,302 \cdot 10^{-2} = 1,086 \cdot 10^{-2} \text{ molar.}$$

Die zur Berechnung der Konstanten erforderlichen Größen ergeben sich wie folgt:

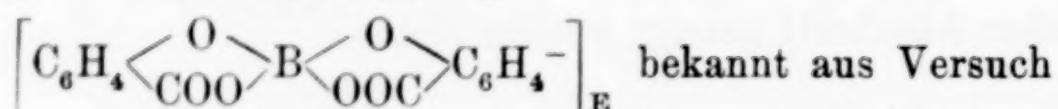
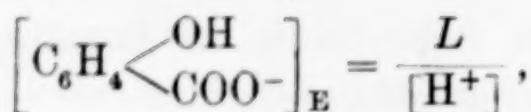
$[\text{H}_3\text{BO}_3]_A$ = Borsäureanfangskonzentration,

$[\text{H}^+]$ = potentiometrisch gemessen,

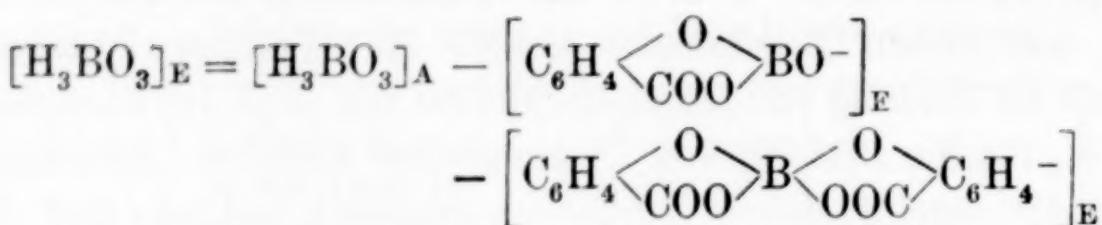
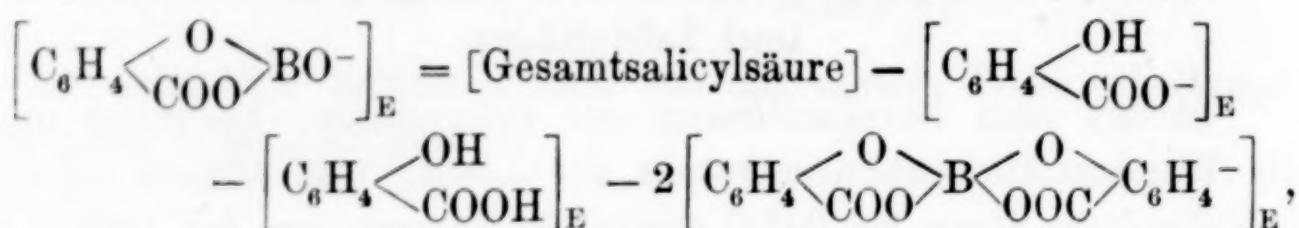
$[\text{Gesamtsalicylsäure}]$ = bekannt aus Titration bei 100°.

$$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COOH} \end{array} \right]_E = 1,086 \cdot 10^{-2} \text{ m,}$$

¹⁾ Die pH-Messung geschah mit einer Chinchydronelektrode auf etwa $\pm 0,04$ pH-Einheiten genau. Kleine Fehler im pH haben einen bedeutenden Einfluß. Die auf dieser Grundlage ermittelten Ergebnisse haben daher nur einen mehr orientierenden Charakter.



(Differenz: Titration bei 100° C — Titration bei 20° C),



Mit Hilfe dieser Konzentrationen erhält man die Konstanten K_1 und K_2 in bekannter Weise (S. 86, 89).

Die auf diesem Wege gewonnenen Ergebnisse bringt die Tabelle 3.

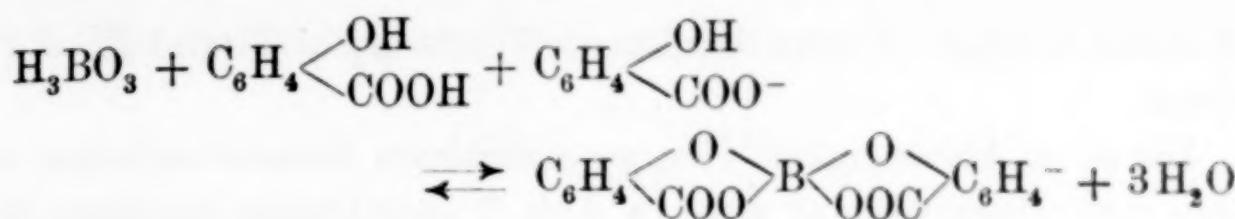
Tabelle 3
Bildungskonstanten der Mono- und der Disalicylborationen

$[\text{H}_3\text{BO}_3]_A$ in $\text{Mol/L} \cdot 10^2$	$[\text{H}^+]$ in $\text{Mol/L} \cdot 10^3$	$[\text{Gesamt-}\text{säure}]$ in $\text{Mol/L} \cdot 10^2$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OOC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4^- \right]_E$ in $\text{Mol/L} \cdot 10^3$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{array} \text{BO}^- \right]_E$ in $\text{Mol/L} \cdot 10^3$	K_1	K_2
10,17	7,24	2,337	4,26	2,73	23	144
5,08	5,75	1,951	2,69	1,68	23	147
2,034	4,46	1,655	1,32	1,01	27	120

Man erkennt, daß sowohl die Zahlen für K_1 wie auch für K_2 im Hinblick auf die gemachten Vernachlässigungen mit den auf anderem Wege ermittelten Werten der Tabelle 1 und 2 befriedigend übereinstimmen¹⁾.

Für die Bildung von Disalicylborat in einer Auflösung von Salicylsäure und Borsäure gilt die Reaktionsgleichung:

¹⁾ Aus den durch die obigen Löslichkeitsversuche gewonnenen Größen können auch, wenn K_1 und K_2 bekannt sind, Dissoziationskonstanten für Monosalicylborsäure und Disalicylborsäure berechnet werden. Da aber die dafür erforderliche sehr große Genauigkeit bei der Messung der Wasserstoffionenkonzentration bei meinen Versuchen nicht erreicht wurde, soll auf die Ableitung von Dissoziationskonstanten verzichtet werden.



Daraus folgt bei Vernachlässigung des Wassers die Gleichgewichtskonstante für den Gesamtvorgang:

$$\begin{aligned} K_3 = K_1 \cdot K_2 &= \frac{\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{COO} \end{array}\text{B}\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{OOC} \end{array}\text{C}_6\text{H}_4^- \right]}{[\text{H}_3\text{BO}_3] \left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COOH} \end{array} \right] \left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{COO}^- \end{array} \right]} \\ &= 23 \cdot 133 = 31 \cdot 10^2 \end{aligned}$$

4. Mono- und Disalicylboratbildung in Abhängigkeit vom Säuregrad der Lösung

Aus den Gleichungen (1) und (2) (S. 84) erkennt man, daß die Bildung von Monosalicylborat die Gegenwart von Salicylat erfordert, daß für die Entstehung von Disalicylborat aber außer Salicylat auch freie Salicylsäure notwendig ist. Daraus ist schon zu erkennen, daß die Entstehung von Mono- und Disalicylborat vom pH-Wert abhängen muß.

Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration läßt sich anschaulich darstellen, wenn man folgenden Gedankenversuch durchführt:

Eine wäßrige Lösung von Salicylsäure und Borsäure läßt man, ohne zunächst die Komplexbildung zu beachten, verschiedene pH-Werte annehmen. Zu jedem pH-Wert gehört dann ein durch die Dissoziationskonstante bestimmtes Verhältnis von Salicylsäure/Salicylat und von Borsäure/Borat. Dabei ist es unwesentlich, daß infolge Komplexbildung auch Monosalicylborat- und Disalicylborationen anwesend sind. Man hält nun, unabhängig von der Bildung von Mono- und Disalicylborat, die Summe der nach Einstellung der Gleichgewichte (1) und (2) vorliegenden Konzentrationen der nichtkomplexen Komponenten Salicylsäure + Salicylat und Borsäure + Borat konstant. Je nach Wasserstoffionenkonzentration, d. h. je nach Verhältnis von [Salicylsäure]/[Salicylat] und von [Borsäure]/[Borat] werden ganz verschiedene Konzentrationen von Mono- und Disalicylborat im Gleichgewicht vorliegen. Diese Rechnung wurde durchgeführt mit der Festsetzung, daß die Summe [Salicylsäure] + [Salicylat] ebenso wie die Summe [Borsäure] + [Borat] nach Einstellung des Gleichgewichts

0,05 molar beträgt. Ferner wurden die Werte $K_1 = 23$ und $K_2 = 133$ benutzt.

Die so in Abhängigkeit vom pH erhaltenen Konzentrationen von Mono- und Disalicylborat sind in Abb. 2 eingetragen worden. Man

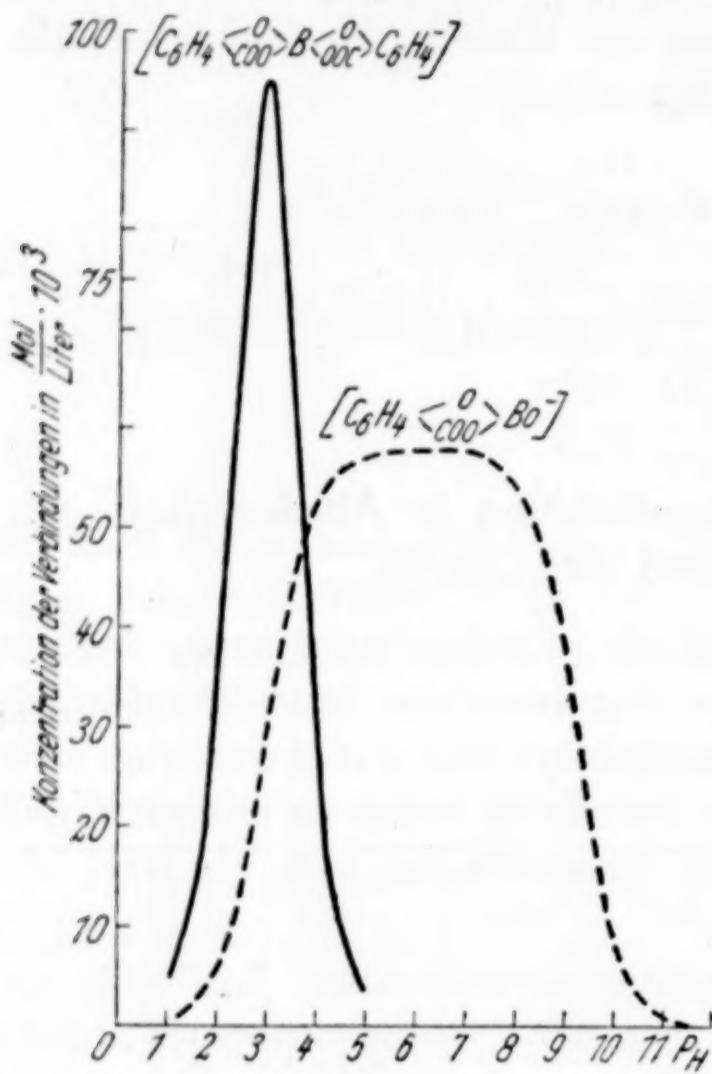


Abb. 2

Mono- und Disalicylboratbildung in Abhängigkeit vom pH

erkennt, daß Disalicylboratbildung nur in einem schmalen Bereich um $\text{pH} = 3$ möglich ist. Monosalicylborate sind dagegen in einem großen Gebiet ($\text{pH} \sim 3-9$) beständig¹⁾.

Für die Darstellung von Monosalicylboraten sind diese Ergebnisse wichtig, weil aus ihnen folgt, daß nur im sauren Gebiet eine Störung durch Disalicylboratbildung zu erwarten ist und daß man bei Darstellung von Monosalicylboraten am besten in der Nähe des Neutralpunktes arbeitet. Auf Grund dieser Erkenntnisse gelang die in der folgenden Abhandlung beschriebene Darstellung einer Reihe von Monosalicylboraten.

Auch für andere Oxsäuren ist eine ähnliche pH-Abhängigkeit der Existenzgebiete für Mono- und Didiolboratbildung zu erwarten²⁾.

Zusammenfassung

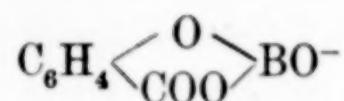
1. Die in wäßriger Lösung bestehenden Gleichgewichte zwischen Borsäure, Salicylat, Salicylsäure und den daraus entstehenden Salicylboraten wurden auf verschiedene Weise untersucht.

¹⁾ Man kann diese Rechnung ebenso für andere Konzentrationen durchführen. Dabei verschiebt sich nur die Höhe der beiden Maxima, nicht aber ihre Lage zur pH-Skala, und nur auf diese kommt es hier an.

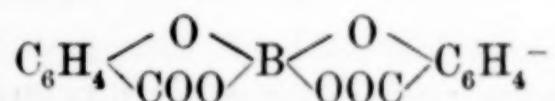
Im abgebildeten Beispiel ist ein Teil der Kurven (auf der „sauren Seite“) wegen der geringen Löslichkeit der Salicylsäure nur in solchen Lösungen realisierbar, die an Salicylsäure übersättigt sind.

²⁾ Man wird sogar annehmen dürfen, daß selbst der Ersatz von Bor durch gewisse andere Zentralatome das hier für Bor und Salicylsäure gewonnene Bild in qualitativer Hinsicht nicht wesentlich verändert.

2. Für die Bildung von Monosalicylborat



und Disalicylborat



wurden Gleichgewichtskonstanten ermittelt, mit deren Hilfe die Abhängigkeit der Mono- und Disalicylboratbildung von der Wasserstoffionenkonzentration berechnet werden kann.

Jena, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1942.

Borsäure und Oxyverbindungen. II¹⁾**Salze der Monosalicylborsäure**

Von HARALD SCHÄFER

Mit 2 Abbildungen im Text

Als Verbindungen von Borsäure mit Salicylsäure sind nur die Disalicylborate $\text{Me}^1 \left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{COO} \end{array} \right] \text{B} \begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{OOC} \end{array} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{COO} \end{array} \right]$ bekannt²⁾, während die Darstellung von Monosalicylboraten bisher nicht gelang³⁾. Auf Grund der in der vorangehenden Mitteilung⁴⁾ geschilderten Versuche über die in einer wäßrigen Auflösung von Borsäure, Salicylsäure und Salicylat vorliegenden Gleichgewichte weiß man jetzt, daß eine solche Lösung in der Gegend des Neutralpunktes Monosalicylborationen enthält, ohne daß gleichzeitig Disalicylborationen zugegen sind. Diese Erkenntnis führte zu der nachstehend beschriebenen Darstellung von Monosalicylboraten⁵⁾.

In neutraler wäßriger Lösung besteht das Gleichgewicht



Aus einer solchen Lösung wird ein zugefügtes Kation dann das Salicylat abscheiden, wenn dessen Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Bei

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteilung I.

²⁾ J. MEULENHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925), 161. — J. BÖSEKEN u. J. MEULENHOFF, vgl. Chem. Zbl. 1924, I, 2500. — A. ROSENHEIM u. H. VERMEHREN, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 1337. Die freie Säure gewann O. DIMROTH [Lieb. Ann. **446** (1926), 97, 121/122] aus nichtwäßriger Lösung

³⁾ J. MEULENHOFF [Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925), 161] erhielt beim Einengen einer Natriumsalicylatlösung, die eine äquimolare Menge Borsäure enthielt, keine Kristalle, sondern nur eine glasige Masse.

⁴⁾ Vgl. dieses Heft 82ff.

⁵⁾ Es ist wahrscheinlich, daß andere Oxysäuren unter ähnlichen Bedingungen ebenso wie die Salicylsäure Monodielborate liefern werden. Man wird vermutlich das Bor in diesen Verbindungen auch durch eine Reihe anderer Atome ersetzen können. Versuche hierüber sind vorgesehen.

Betrachtung einer Reihe von Kationen mit abgestufter Löslichkeit ihrer Salicylate wird man also erwarten, daß bei kleiner Löslichkeit aus einer „Natriummonosalicylboratlösung“¹⁾ Salicylat ausgefällt wird, daß aber von bestimmter Größe der Löslichkeit an keine Salicylatabscheidung mehr eintritt²⁾. Die hinreichende Leichtlöslichkeit des Salicylats ist Vorbedingung für die Darstellbarkeit eines Monosalicylborats. In der folgenden Tabelle sind die Salicylate nach fallender Löslichkeit in Wasser geordnet.

Umsetzung von „Natriummonosalicylboratlösung“ mit Metallsalzlösungen

Salicylat ³⁾ Bodenkörper bei Löslichkeitsversuchen	Löslichkeit ⁴⁾ der Salicylate in Wasser Äquivalente/Liter	Präparativ wird erhalten	
		Salicylat	Monosalicylborat
Li-Salicylat	leicht löslich		+
K-Salicylat	leicht löslich		+
Mg-Salicylat	leicht löslich		+
Co(C ₆ H ₄ ^{OH}COO) ₂ · 4H ₂ O.	0,42		+
Ni(C ₆ H ₄ ^{OH}COO) ₂ · 4H ₂ O.	0,38		+
Zn(C ₆ H ₄ ^{OH}COO) ₂ · 2H ₂ O.	0,24		+
Cd(C ₆ H ₄ ^{OH}COO) ₂ · 2H ₂ O.	0,063	+	
Pb(C ₆ H ₄ ^{OH}COO) ₂ · 1H ₂ O.	0,011	+	
Ag(C ₆ H ₄ ^{OH}COO)	0,004	+	

¹⁾ Eine Salicylatlösung, die eine äquimolare Menge Borsäure enthält, in der also das Gleichgewicht Salicylat + Borsäure = Monosalicylborat besteht, wird in dieser Arbeit als „Monosalicylboratlösung“ bezeichnet.

²⁾ Eine quantitative Aussage darüber, ob ein bestimmtes Kation aus einem solchen Gleichgewicht das Salicylat ausfällt oder nicht, ist auf Grund der bekannten Gleichgewichtslage und der bekannten Löslichkeit des betreffenden Salicylates nur dann möglich, wenn es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt. Da die Aktivitätskoeffizienten unbekannt sind, muß man sich bei den höheren Ionenkonzentrationen der präparativen Versuche mit der obenstehenden qualitativen Aussage begnügen.

³⁾ Hier interessieren nur die bei Zimmertemperatur (22° C) vorliegenden Hydrate.

⁴⁾ Die angegebenen Löslichkeitswerte entstammen eigenen Messungen bei 22° ± 1° C.

Man erkennt, daß die Ergebnisse der präparativen Arbeiten mit der oben angestellten Überlegung im Einklang stehen. Die schwerlösliche Salicylate bildenden Kationen Ag^+ , Pb^{++} und Cd^{++} lieferten das Salicylat. Mit den übrigen Kationen konnten dagegen Monosalicylborate erhalten werden.

Die dargestellten Monosalicylborate enthalten „Kristallwasser“, und es ist nicht von Anfang an mit Sicherheit zu entscheiden, ob das Anion wasserfrei als



oder in hydratisierter Form vorliegt.

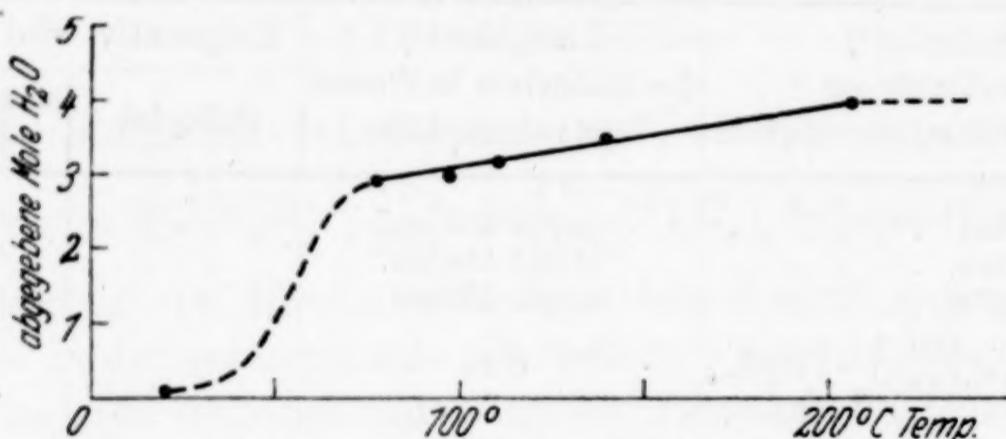
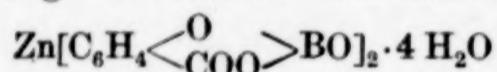
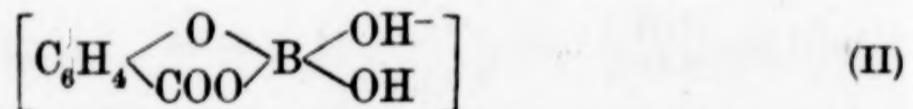


Abb. 1. Entwässerung von einem Mol Zinkmonosalicylborat



Nimmt man eine Wasseranlagerung an, so erscheint zunächst die von P. H. HERMANS¹⁾ für andere Monodiolborsäuren in Erwägung gezogene Konstitution



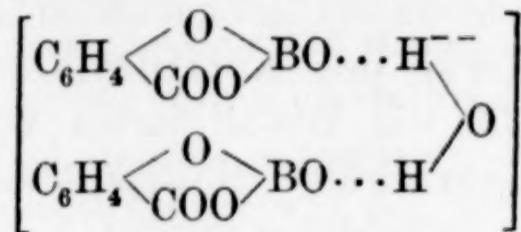
sehr einleuchtend.

Im Monosalicylborat eines zweiwertigen Kations sollten danach zwei Moleküle H_2O fester gebunden sein als das übrige Wasser. Die aufgenommenen Entwässerungskurven²⁾ zeigen jedoch, daß für zwei Monosalicylboratreste nur einem Molekül H_2O eine festere Bindung zukommt. Als Beispiel wird die Entwässerungskurve des Zinkmonosalicylborats wiedergegeben (Abb. 1). Da diese be-

¹⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 90/91.

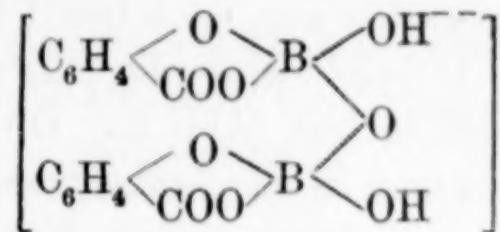
²⁾ Die Entwässerungen wurden in einer Trockenpistole bei Gegenwart von P_2O_5 unter verminderter Druck vorgenommen. Die Trocknung wurde bei der jeweiligen Versuchstemperatur so lange fortgesetzt, bis der Gewichtsverlust in 10 Stunden kleiner war als 0,15%. Dann wurde bei der nächst höheren Temperatur in gleicher Weise weiter entwässert. Die so für jede Temperatur erhaltenen Endwerte sind in die Abb. 1 und 2 eingetragen worden.

sondere Festigkeit des letzten Wassermoleküls in allen untersuchten Fällen (Monosalicylborate von K, Mg, Zn, Co, Ni) festzustellen war — also vom Kation unabhängig ist —, muß man dieses Wasser zwei Monosalicylboratresten zuordnen. Man kann dann die Formulierungen



III

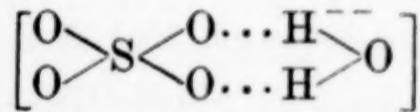
und



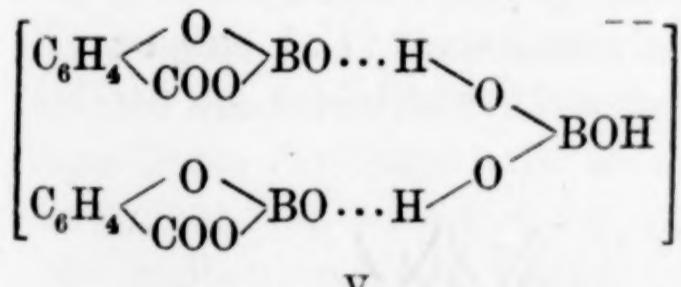
IV

in Erwägung ziehen. Eine Aussage über die Konstitution in Lösung ist damit nicht verbunden. Aus den früher (Mitteilung 1) über das Gleichgewicht zwischen Salicylation, Borsäure und Monosalicylboration vorgenommenen Versuchen folgt sogar, daß die Monosalicylborationen in wäßriger Lösung — wenigstens zum allergrößten Teil — als einfach geladene Ionen I oder II und nicht als Doppelionen III—VI vorliegen. Die Betrachtungen zu den Formeln III—VI beziehen sich also nur auf die kristallisierten Verbindungen.

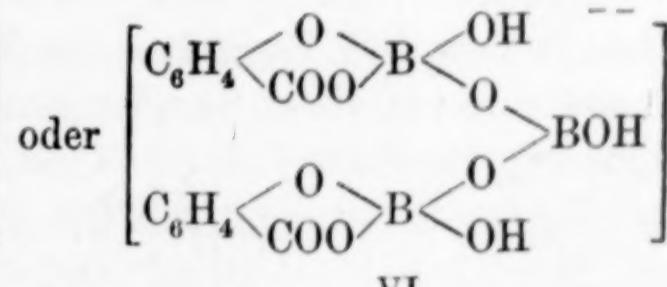
Die Formulierung III mit Wasserstoffbrücke steht in gewisser Analogie zu der von SIDGWICK¹⁾ gegebenen Konstitution des Sulfations in den Vitriolen



Eine Stütze für die Formulierungen III und IV kann man darin sehen, daß außer den normalen Monosalicylboraten auch um 1 Mol Borsäure reichere Verbindungen isoliert werden konnten. Diesen könnte dann die Konstitution



V



VI

zugeschrieben werden. Nach der Auffassung V liegen Monosalicylborate vor, in denen an die Stelle des bei III durch Wasserstoffbrücke gebundenen Wassermoleküls ein Molekül Borsäure getreten ist. Bei

¹⁾ Vgl. EMELÉUS-ANDERSON, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie, 1940, deutsche Ausgabe, S. 145.

Formulierung nach IV und VI hat man dagegen B-O-B-Bindungen, wie man sie von den Polyboraten her kennt¹⁾.

Entwässerungskurven der Disalicyltriborate (dargestellt wurden die Salze mit Na, Ba, Cd) zeigen, daß, wie nach beiden Formeln zu erwarten war, auch hier 1 Mol Wasser besonders fest gebunden ist. Als Beispiel wird die Entwässerungskurve des Natriumsalzes wiedergegeben (Abb. 2). Ob eine der für die kristallisierten Verbindungen in Erwägung gezogenen Formeln wirklich Gültigkeit hat, kann erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Erwähnenswert ist noch, daß die Monosalicylborsäure im Gegensatz zu den Erfahrungen, die bisher²⁾ mit anderen Monodiolborsäuren

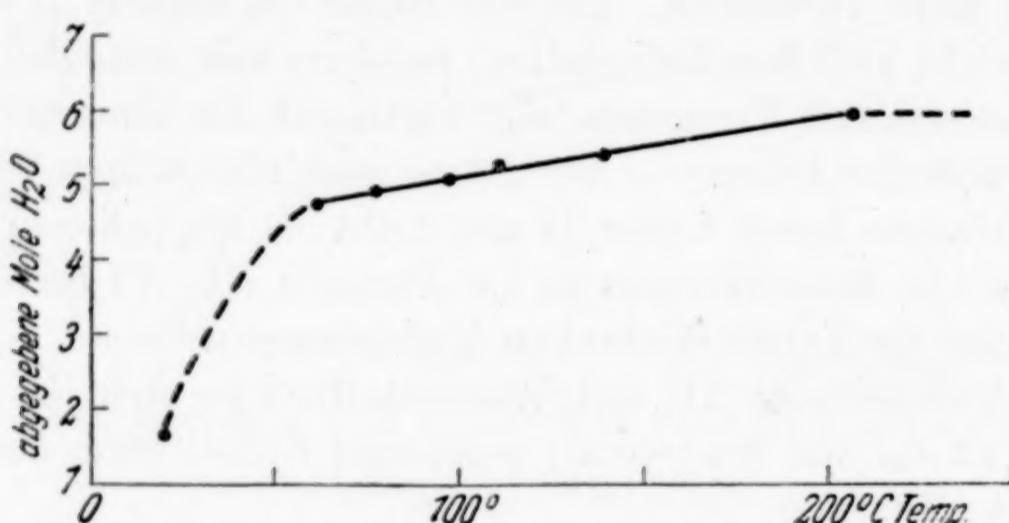
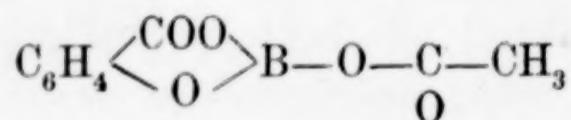


Abb. 2. Entwässerung von einem Mol Natriumdisalicyltriborat
 $\text{Na}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^{\text{O}}\text{B}(\text{O})_2\cdot\text{HBO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

gesammelt wurden, keineswegs eine sehr schwache Säure ist. Die wäßrige Lösung ihrer Salze reagiert vielmehr neutral.

Schließlich soll noch bemerkt werden, daß O. DIMROTH³⁾ aus nichtwäßriger Lösung eine Verbindung gewonnen hat, die Borsäure, Salicylsäure und Essigsäure im Molverhältnis 1 : 1 : 1 enthält. Er kann wegen gewisser Schwierigkeiten nicht entscheiden, ob der Verbindung die Formel

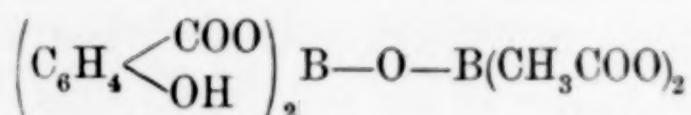


¹⁾ Es läßt sich eine Analogie der später zu beschreibenden Monobrenzcatechinborate, der Monosalicylborate (IV) und der Disalicyltriborate (VI) zu den Polyboraten herleiten, wenn man diese in der von E. WIBERG [Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930), 43] vorgeschlagenen Kettenform schreibt. Darauf soll bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

²⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 83.

³⁾ O. DIMROTH, Lieb. Ann. 446 (1926), 97, 107.

oder die Formel



zugeschrieben werden muß. Nachdem nun durch die vorliegende Arbeit die Existenz von Monosalicylboraten sichergestellt ist, gewinnt die erste Formel an Wahrscheinlichkeit. Die DIMROTH'sche Verbindung wäre danach aufzufassen als gemischtes Säureanhydrid der Monosalicylborsäure und der Essigsäure.

Einige Eigenschaften der Monosalicylborate

1. Bei qualitativer Prüfung sind die Monosalicylborate (und die Disalicyltriborate) leicht von den Disalicylboraten durch die neutrale Reaktion ihrer wäßrigen Lösung zu unterscheiden. Die Lösung der Disalicylborate reagiert infolge Salicylsäureabspaltung sauer.

2. Die Borsäure ist sowohl bei den Monosalicylboraten ($\text{Me}^I : \text{B} : \text{Salicylsäure} = 1 : 1 : 1$) als auch bei den Disalicyltriboraten ($\text{Me}^I : \text{B} : \text{Salicylsäure} = 2 : 3 : 2$) fest im Komplex gebunden. Durch Auslaugen der festen Salze mit Aceton läßt sich der Borgehalt nicht vermindern. Freie Borsäure könnte durch Extraktion mit Aceton leicht herausgelöst werden.

3. Auffallend ist die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit der Salze. Hierauf ist es auch zurückzuführen, daß J. MEULENHOFF¹⁾ — ebenso wie ich bei der Nacharbeitung seines Versuchs — beim Einengen einer „Natriummonosalicylboratlösung“ über Phosphorpentoxid nur eine glasige, amorphe Masse, aber keine Kristalle erhielt²⁾. Läßt man der Substanz mehr Zeit, nimmt man z. B. das Einengen der „Natriummonosalicylboratlösung“ bei Zimmertemperatur ($\sim 20^\circ \text{C}$) und Zimmerfeuchtigkeit ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 5 \text{ mm Hg}$) vor, dann erhält man beim Natriumsalz sogar besonders leicht und ohne zu Impfen das kristallisierte Di-Natriumdisalicyltriborat. Schwieriger liegen die Dinge z. B. beim Bariumsalz. Einwandfreie Impfkristalle verdanke ich hier nur einer zufällig in einem halbverschlossenen Kolben während einiger Monate eindunstenden Lösung von „Bariummonosalicylborat“. Die größten Schwierigkeiten bereitete

¹⁾ J. MEULENHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925), 161.

²⁾ Auch A. ROSENHEIM und H. VERMEHREN [Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 1337] erhielten bei Zusatz von 1 Äquivalent Alkali zu Li-, Na- und K-Disalicylborat keine Kristalle, sondern sirupöse Massen von wechselnder Zusammensetzung an Stelle der zu erwartenden Monosalicylborate (und Salicylate). Daß die Verfasser dabei von einer anderen Fragestellung ausgingen, ist unwesentlich.

aber das Kaliummonosalicylborat, das auch beim langsamen Einengen der Lösung in Exsikkatoren mit Wasserdampfdrucken von $p_{H_2O} = 7$ mm und $p_{H_2O} = 10$ mm stets glasig amorph erhalten wurde. Erst nachdem an dem Korkstopfen einer „Kaliummonosalicylboratlösung“ enthaltenden Flasche eine winzige Menge feste Substanz gefunden und zum Impfen verwendet wurde, gelang es, das Salz zum Kristallisieren zu bringen. Proben, die während mehrerer Wochen keine Kristalle bildeten, kristallisierten nach Impfung vollständig. Die anderen Salze können leichter zur Kristallisation gebracht werden. Allerdings kann auch hier der Kristallisationsbeginn mehrere Wochen auf sich warten lassen, wenn man keine Impfkristalle zur Verfügung hat. Beim schnellen Eindampfen der Lösungen, etwa auf dem Objektträger oder dem Uhrglas werden alle diese Substanzen in glasig-amorpher Form erhalten.

Präparativer Teil

Die im folgenden beschriebenen Präparate wurden in allen Fällen mehrfach und zum Teil auf verschiedene Weise hergestellt. Von allen erhaltenen Substanzen liegen Analysenwerte vor, die sich stets in guter Übereinstimmung mit der Theorie befinden. In den folgenden Abschnitten sind die günstigsten Herstellungsweisen und die zugehörigen Analysedaten zusammengestellt worden.

A. Analysenverfahren

Die Metalle wurden nach üblichen Analysenverfahren bestimmt: Natrium und Kalium nach Verglühen der organischen Substanz durch Titration mit Salzsäure, Lithium und Barium auf dem gleichen Wege und außerdem als Sulfate. Magnesium wurde mit o-Oxychinolin nach R. BERG bestimmt und Blei als $PbSO_4$, nachdem es als PbS von der organischen Substanz abgetrennt worden war. Das Silber wurde als $AgCl$ gefällt. Zur Bestimmung von Cadmium, Zink, Kobalt und Nickel wurde die Fällung mit Anthranilsäure¹⁾ benutzt. Nickel wurde außerdem zur Kontrolle mit Diacetyl dioxim gefällt.

Die Borbestimmung geschah in allen Fällen ohne Entfernung der Metalle. Nach Verglühen der organischen Substanz unter Zugabe von etwas Kaliumcarbonat wurde der Rückstand in verdünnter Säure gelöst und die Borsäure nach Neutralisation gegen Bromkresolpurpur als Indikator und Aktivierung mit Invertzucker gegen Bromkresolpurpur titriert²⁾.

¹⁾ Vgl. H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen, 2. Auflage, S. 102 (1937).

²⁾ Vgl. H. SCHÄFER u. A. SIEVERTS, Z. analyt. Chem. 121 (1941), 170.

Die Salicylsäurebestimmung. Aus 20 cm³ einer Salicylboratlösung wurde die Salicylsäure durch Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und in einem Extraktionsapparat der Firma Schott & Gen. mit Chloroform extrahiert¹⁾. Nach zweistündiger Extraktion befand sich die Salicylsäure stets quantitativ im Extrakt. Sie wurde nach Abdunsten des Chloroforms durch Titration mit 0,1 n-Natronlauge bestimmt.

B. Monosalicylborate

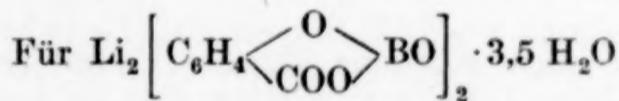
(Me^I:B:Salicylsäure = 1:1:1)

1. Lithiummonosalicylborat. Dieses Salz ist sehr leicht löslich. Erhöht man die Lithiumkonzentration durch Zugabe von Lithiumchlorid, dann kann das Salz ohne Einengen gewonnen werden: 50 cm³ 2 mol-, „Lithiummonosalicylboratlösung“ wurden mit einer Auflösung von 25 g Lithiumchlorid in 25 cm³ H₂O versetzt. Nach einigen Tagen entstehen farblose Kristalle von bis 2 mm Größe.

Engt man eine „Lithiummonosalicylboratlösung“ ein, bis sie zähflüssig geworden ist, impft dann und lässt (dicht verschlossen zur Vermeidung weiterer Wasserabgabe) stehen, so erhält man schöne, farblose Kristalle in Gestalt von Rechtecken mit schrägen Endflächen.

Nach dem Absaugen der Kristalle von der Mutterlauge wäscht man zunächst mit 60%igem Aceton und dann mit reinem Aceton. Die Kristalle wurden lufttrocken analysiert.

Im Vakuum über P₂O₅ verliert die Substanz bei 20° kein Wasser. Das letzte Molekül H₂O gibt sie erst bei 200° C vollständig ab.

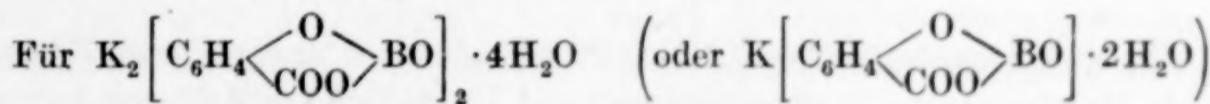


Ber. 3,45% Li 5,37% B 68,57% Salicylsäure 15,66% H₂O

Gef. 3,46% Li 5,35% B 69,3% Salicylsäure 15,1% H₂O

Molverhältnis Li : B : Salicylsäure = 1,00 : 0,99 : 1,00

2. Kaliummonosalicylborat. 2 mol-, „Kaliummonosalicylboratlösung“ wird (z. B. durch Stehenlassen in einer Schale bei Zimmertemperatur und Zimmerfeuchtigkeit) eingeengt, bis die Lösung zähflüssig ist, dann wird geimpft (vgl. hierüber S. 102). Nach 1—2 Tagen ist die Kristallisation vollständig. Man erhält so kleine farblose Kriställchen, die im Sonnenlicht glitzern und bei 40facher Vergrößerung als breite Nadeln erscheinen. Die Substanz wird scharf abgesaugt, mehrfach mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet.



Ber. 16,43% K 4,55% B 58,01% Salicylsäure 15,14% H₂O

Gef. 16,02% K 5,11% B 56,3% Salicylsäure 14,9% H₂O

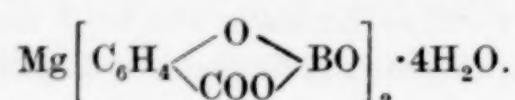
Molverhältnis K : B : Salicylsäure = 1,00 : 1,15 : 0,99

Der Borgehalt ist etwas höher als der Formel entspricht. Offenbar enthält die Substanz eine geringe Menge von Disalicyltriborat. Im Vakuum über P₂O₅ verliert die Substanz bereits bei 20° C 3 Mol H₂O. Erst bei 200° C wird sie unter

¹⁾ J. MEULENHOFF [Z. anorg. u. allg. Chem. 142 (1925), 373] bestimmte die Salicylsäure gravimetrisch nach Extraktion mit Chloroform.

den gleichen Bedingungen vollständig entwässert. Die verschieden große Bindungsfestigkeit des Wassers tritt hier besonders auffallend in Erscheinung.

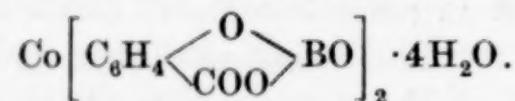
3. Magnesiummonosalicylborat. Das Magnesiummonosalicylborat ist in Wasser leicht löslich. Aus einer Mischung gleicher Raumteile 2 mol- „Natrium-monosalicylboratlösung“ und 1 mol-Magnesiumsulfatlösung kristallisiert nichts aus und eingebrachte Impfkristalle werden aufgelöst. Man arbeitet also bei größerer Konzentration: 100 cm³ 2 mol- „Natriummonosalicylboratlösung“ werden mit einer Lösung von 20 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 10 cm³ H₂O versetzt. Aus dieser Mischung kristallisiert nach erfolgter Impfung in wenigen Tagen, ohne Impfung mitunter erst nach 4 Wochen eine farblose Substanz. Bei 40facher Vergrößerung sind kleine Nadeln zu sehen. Nach beendeter Kristallisation ist das Gemisch fast erstarrt. Die Kriställchen werden scharf abgesaugt, 2 mal mit Eiswasser und anschließend mehrfach mit Aceton gewaschen. Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel



Ber. 5,76% Mg 5,13% B 65,41% Salicylsäure 17,07% H₂O
 Gef. 5,83% Mg 5,03% B 64,85% Salicylsäure 17,2% H₂O
 Molverhältnis Mg : B : Salicylsäure = 1,00 : 1,94 : 1,96

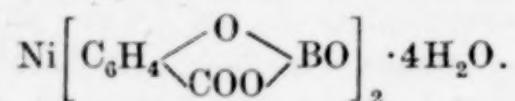
Im Exsikkator über P_2O_5 verliert die Substanz kein Wasser. Zur Vertreibung des letzten Wassers muß auf 200° (Vakuum, P_2O_5) erhitzt werden. Das gleiche gilt für die im Anschluß hieran beschriebenen Monosalicylborate des Kobalts, Nickels und Zinks.

4 Kobaltmonosalicylborat. Aus einer Mischung gleicher Raumteile von 2 mol-„Natriummonosalicylboratlösung“ und 1 mol-Kobaltsulfatlösung kristallisiert das Kobaltmonosalicylborat. Die zuerst entstehende Substanz ist meist verkrustet. Sie wird abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisieren rosafarbige, seidig glänzende Nadelchen. Sie werden abfiltriert, mit Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen. Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel



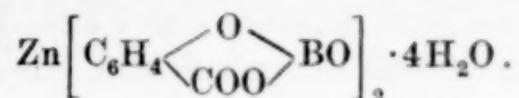
Ber. 12,91% Co 4,74% B 60,46% Salicylsäure 15,78% H₂O
 Gef. 13,11% „ 4,65% „ 60,1% „ 15,9% „ .
 Molverhältnis: Co : B : Salicylsäure = 1,00 : 1,93 : 1,96.

5. Nickelmonosalicylborat. Das Nickelsalz wird aus gleichen Raumteilen 2 mol „Natriummonosalicylboratlösung“ und 1 mol-Nickelsulfatlösung hergestellt. Die weitere Behandlung entspricht der beim Kobaltsalz gegebenen Vorschrift. Die grüne, feinkristalline Substanz erscheint bei 120facher Vergrößerung in Form kleiner Stäbchen und Nadeln und entspricht der Formel



Ber. 12,86% Ni 4,74% B 60,49% Salicylsäure 15,79% H₂O
 Gef. 12,54% „ 4,48% „ 58,1% „ 16,44% „ .
 Molverhältnis: Ni : B : Salicylsäure = 1,00 : 1,94 : 1,97.

6. Zinkmonosalicylborat¹⁾. Das Zinksalz wird beim Vermischen gleicher Raumteile 2 mol-, „Natriummonosalicylboratlösung“ und 1 mol-Zinksulfatlösung erhalten. Die Kristallisation dauert mehrere Tage. Hier wurden 4 aufeinanderfolgende Kristallfraktionen getrennt abfiltriert. Die Analysen zeigten die Einheitlichkeit der Substanz. Das Zinkmonosalicylborat besteht aus farblosen Nadeln, die bis 3 mm lang sein können. Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel



Ber.	14,12%	Zn	4,67%	B	59,62%	Salicylsäure	15,56%	H ₂ O
Gef.	14,18%	„	4,64%	„	59,5%	„	15,5%	„

Molverhältnis: Zn : B : Salicylsäure = 1,00 : 1,98 : 1,99.

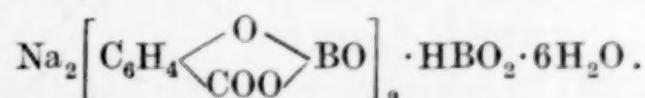
C. Disalicyltriborate

(Me¹:B:Salicylsäure = 2:3:2)

Durch Gleichgewichtsversuche konnten in wäßriger Lösung von Salicylat und Borsäure außer Salicylationen nur Monosalicylboratanionen nachgewiesen werden. Dennoch existieren — offenbar in sehr geringer Konzentration — auch Disalicyltriboratanionen in solchen Lösungen, wie aus der Tatsache folgt, daß entsprechende Salze isoliert werden konnten. Die Disalicyltriborate entsprechen im Sinne der Borsäure-Diolkomplexbildung dem Typ der Monodiolborate. Die Reaktion mit einem weiteren Molekül Borsäure kann als sekundäre Erscheinung angesehen werden.

Die dargestellten Disalicyltriborate werden im folgenden beschrieben.

1. Dinatriumdisalicylborat. Über dieses Salz wurde bereits auf S. 101 einiges gesagt. Man erhält es leicht, wenn man 2 mol-, „Natriummonosalicylboratlösung“ in einer Schale bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit stehen läßt. Die Lösung verliert langsam Wasser und es entstehen die farblosen, seidig glänzenden kleinen Nadeln des Dinatriumdisalicylborats. Aus der Lösung scheidet sich also nicht das zu erwartende Monosalicylborat ab, sondern die genannte borreichere Verbindung. Man saugt die Mutterlauge scharf von den Kristallen ab, wäscht die leicht lösliche Verbindung zweimal mit wenig Eiswasser und danach mehrfach mit Aceton. Die lufttrockene Substanz hat die Zusammensetzung



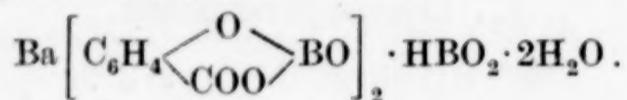
Ber.	8,78%	Na	6,20%	B	52,73%	Salicylsäure	20,64%	H ₂ O
Gef.	8,84%	„	6,25%	„	53,85%	„	20,5%	„

Molverhältnis: Na : B : Salicylsäure = 2,00 : 3,00 : 2,03.

¹⁾ Dieses Salz wurde bereits in der Dissertation von HARALD SCHÄFER, Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure, Jena 1940, beschrieben.

Die Substanz gibt im Vakuum über P_2O_5 etwa 2 Mol H_2O ab. Der Verlauf der weiteren Entwässerung ist aus Abb. 2 zu ersehen. Der Versuch, das dritte Boräuremolekül durch Kochen der Verbindung mit Aceton herauszulösen, war erfolglos. Es trat nur Wasserverlust ein. Die Analyse ergab das Atomverhältnis $Na : B = 2,00 : 3,00$.

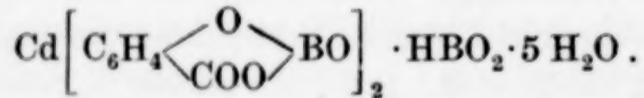
2. Bariumdisalicyltriborat. Man stellt durch Auflösen der berechneten Mengen Salicylsäure, Bariumcarbonat und Borsäure eine 1 mol-„Bariummonosalicylboratlösung“ her und läßt diese Lösung in einer Schale, die in einen Exsikkator mit einem Wasserdampfdruck von etwa 8 mm gestellt wird, sich langsam konzentrieren. Dabei scheidet sich nach dem Impfen — wie beim Natriumsalz an Stelle des zu erwartenden Monosalicylborats — das Disalicyltriborat ab. Die Substanz wird abfiltriert, mit Wasser und danach mit Aceton gewaschen. Man erhält so ein feinkristallines weißes Pulver, das bei 120facher Vergrößerung zu klaren Würfeln und Rechtecken aufgelöst erscheint:



Ber.	25,30%	Ba	5,98%	B	50,85%	Salicylsäure	6,64%	H_2O
Gef.	25,61%	„	6,08%	„	52,1%	„	(4,2%)	„
Molverhältnis: Ba : B : Salicylsäure = 1,00 : 3,01 : 2,02.								

Selbst im Vakuum über P_2O_5 und bei 200° C wird das Wasser nicht vollständig abgegeben. Möglicherweise enthält diese Substanz auch weniger, z. B. 1,5 Moleküle Wasser.

3. Cadmiumdisalicyltriborat. Aus der Tabelle (S. 97) ging hervor, daß beim Zusammengießen von 2 mol-„Natriummonosalicylboratlösung“ und 1 mol-Cadmiumsulfatlösung das Salicylat erhalten wird, weil dessen Löslichkeitsprodukt in einer solchen Lösung überschritten wird. Es lag nahe, die Salicylatkonzentration durch Erhöhung der Borsäurekonzentration zurückzudrängen, um so doch noch das Borsalicylat zu erhalten. Sättigt man sowohl die „Natriummonosalicylboratlösung“ als auch die Cadmiumsulfatlösung vor dem Zusammengießen mit Borsäure, so unterbleibt in der Tat die Salicylatabscheidung. Nach einiger Zeit beginnt die Kristallisation des Cadmiumsalicylborats. Die Analyse der ersten feinkristallinen Fraktion ergab ein Verhältnis von $Cd : B : Salicylsäure = 1,00 : 2,61 : 1,87$. Offenbar lag zum Teil Monosalicylborat und zum Teil Disalicyltriborat vor. Die zweite Kristallfraktion bestand aus farblosen, mit bloßem Auge erkennbaren Nadelchen. Sie wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.



Ber.	19,65%	Cd	5,67%	B	48,27%	Salicylsäure	15,75%	H_2O
Gef.	19,45%	„	5,72%	„	48,1%	„	16,2%	„
Molverhältnis: Cd : B : Salicylsäure = 1,00 : 3,05 : 2,01.								

Im Vakuumexsikkator über P_2O_5 verliert die Verbindung bei 20° C kein Wasser. Bei etwa 75° verliert sie unter sonst gleichen Bedingungen 4 H_2O . Das 5. Molekül H_2O wird erst oberhalb 150° vollständig abgegeben.

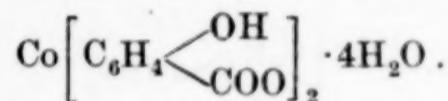
4. Versuche zur Darstellung weiterer Disalicylborate. Es lag nahe, durch Anwendung von mit Borsäure gesättigten Lösungen wie beim Cadmium die Dar-

stellung weiterer Disalicyltriborate zu versuchen, insbesondere mit solchen Kationen, die definierte Monosalicylborate lieferten hatten. Die auf diese Weise vorgenommenen Versuche zur Darstellung des Kobaltsalzes lieferten ein Präparat, dessen Analyse das Molverhältnis Co: B: Salicylsäure = 1,00: 2,35: 1,99 ergab. Für ein entsprechend hergestelltes Zinksalz wurde das Molverhältnis Zn : B : Salicylsäure = 1,00 : 2,61 : 1,90 ermittelt. Man erkennt, daß in beiden Fällen eine teilweise Bildung des Disalicyltriborats stattgefunden hat.

D. Salicylate

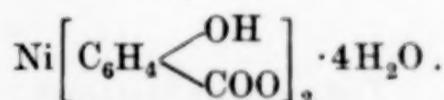
Die in der Literatur anzutreffenden Angaben über Zusammensetzung und Löslichkeit der Salicylate sind zum Teil wenig exakt. Auch besteht oft keine Gewißheit darüber, daß die beschriebenen Salze die gesuchten, bei Zimmertemperatur auskristallisierenden Hydrate darstellen¹⁾. Deshalb wurden die hier (Tabelle S. 97) interessierenden, bei Zimmertemperatur aus wäßriger Lösung entstehenden Salze dargestellt und untersucht. Die aus „Natriummonosalicylboratlösung“ erhaltenen Salicylate von Cadmium, Silber und Blei werden ebenfalls beschrieben.

1. Kobaltsalicylat. Dargestellt durch Zusammengeben gleicher Raumteile 2 mol-Natriumsalicylatlösung und 1 mol-Kobaltsulfatlösung. Es entstehen rosa-farbige Säulen und Rechtecke. Die lufttrockene Substanz hat die Formel



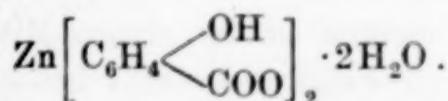
Ber.	14,55%	Co	68,16%	Salicylsäure	17,79%	H ₂ O
Gef.	14,81%	„	68,1%	„	17,82%	H ₂ O ²⁾ .

2. Nickelsalicylat. Analog dem Kobaltsalz hergestellt. Grüne, miteinander verwachsene Nadeln



Ber.	14,50%	Ni	68,20%	Salicylsäure	17,80%	H ₂ O
Gef.	14,89%	„	67,9%	„	17,32%	„ .

3. Zinksalicylat. Aus einem Gemisch von 2 mol-Natriumsalicylatlösung und 1 mol-Zinksulfatlösung kristallisiert in kurzer Zeit das Zinksalicylat in farblosen Nadeln. Luftpökken analysiert.

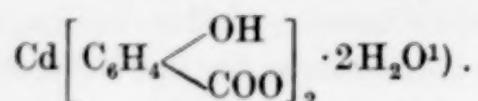


Ber.	17,41%	Zn	73,53%	Salicylsäure	9,60%	H ₂ O
Gef.	17,72%	„	73,0%	„	10,01%	„ .

¹⁾ Aus diesem Grunde soll auf besondere Literaturangaben verzichtet werden.

²⁾ Die Entwässerung geschah bei allen Salicylatten bei 61° C über P₂O₅ unter verminderter Druck.

4. Cadmiumsalicylat. Das Salz wird analog dem Zinksalz hergestellt.



Ber.	26,60%	Cd	65,35%	Salicylsäure	8,53%	H ₂ O
Gef.	26,75% ²⁾	„	65,1%	„	8,49%	„

Auch beim Zusammengeben gleicher Raumteile 2 mol-, „Natriummonosalicylboratlösung“ und 1 mol-Cadmiumsulfatlösung erhält man das borfreie Salicylat.
Gef. 26,68% Cd.

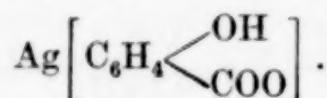
5. Bleisalicylat. Aus 2 mol-Natriumsalicylatlösung wird durch 1 mol-Bleinitratlösung sofort Bleisalicylat gefällt. Das Salz lässt sich ohne Veränderung seines Wassergehaltes aus heißem Wasser umkristallisieren. Man erhält farblose Nadeln. Lufttrocken analysiert.



Ber.	41,50%	Pb	3,61%	H ₂ O
Gef.	41,40%; 41,63%	Pb	3,34%	„

Auch aus 2 mol-, „Natriummonosalicylboratlösung“ wird durch 1 mol-Bleinitratlösung borfreies Bleisalicylat gefällt. Gef. 41,77% Pb.

6. Silbersalicylat. Beim Versetzen von 2 mol-Natriumsalicylatlösung mit 1 mol-Silbernitratlösung wird Silbersalicylat (wasserfrei) gefällt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser wird es in Form kleiner, farbloser Nadeln erhalten.



Ber.	44,05%	Ag
Gef.	43,90; 43,97%	Ag.

1 mol-Silbernitratlösung fällt auch aus 2 mol-, „Natriummonosalicylboratlösung“ das borfreie Salicylat. Gef. 43,54% Ag.

Zusammenfassung

1. Salze (Li, K, Mg, Zn, Co, Ni) der Monosalicylborsäure wurden dargestellt. Da die zugehörigen Disalicylborate bekannt sind,

¹⁾ P. PFEIFFER und Y. NAKATSUKA [J. prakt. Chem. 136 (1933), 247] geben für das Cadmiumsalicylat einen Gehalt von drei Kristallwassermolekülen an. Da das Cadmiumsalicylat bei meinen in der ersten Mitteilung beschriebenen Versuchen über das Monosalicylboratgleichgewicht benutzt wurde, war es mehrfach dargestellt und analysiert worden. Stets war die lufttrockene Substanz das Dihydrat.

²⁾ Diese Bestimmung des Cadmiums erfolgte als Anthranilat. Während der Drucklegung dieser Arbeit wurden erneut Cadmiumbestimmungen — diesmal als Sulfat — vorgenommen.

Gef.: 26,68%; 26,53% Cd.

kann man jetzt erstmalig alle in einem System o-Oxysäure-Borsäure zu erwartenden und durch Gleichgewichtsuntersuchungen nachweisbaren Verbindungen unmittelbar aus der wäßrigen Lösung in Substanz isolieren¹⁾.

2. Salze (Na, Ba, Cd) einer weiteren Säure, der Disalicyltriborsäure wurden hergestellt.

3. Da die Löslichkeit einiger Salicylate von Interesse war, wurde eine Reihe meist bekannter Salicylate dargestellt, analysiert und ihre Löslichkeit bei 22° C bestimmt.

¹⁾ In einer III. Mitteilung wird die Darstellung von Monobrenzcatechinboraten behandelt werden.

Jena, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1942.

**Über den Einfluß geometrischer Faktoren
auf die stöchiometrische Formel
metallischer Verbindungen,
gezeigt an der Kristallstruktur des KNa₂**

Von F. LAVES und H. J. WALLBAUM, Göttingen

Mit 2 Abbildungen im Text

Ein Ziel chemischer Forschung ist die Feststellung der möglichen Zusammensetzung von Verbindungen im festen Zustand und nach Möglichkeit deren Voraussage.

Für die nichtmetallischen Verbindungen hat sich die Erkenntnis gebildet, daß für die Zusammensetzung die sogenannten Valenzelektronen wesentlich verantwortlich sind. Man hat diese Tatsache in Valenzgesetzen formulieren können:

1. Heteropolare Bindung: Positive und negative Ionen bestimmter Valenz führen wegen der notwendigen gegenseitigen Absättigung zu bestimmten Verhältnissen der Komponenten.

2. Homöopolare Bindung: Diese Bindung wird im allgemeinen durch Absättigung von Valenzelektronen entgegengesetzten Spins besorgt, was ebenfalls zu voraussehbaren Zusammensetzungen von Verbindungen führt.

Auch bei metallischen Stoffen können die Valenzelektronen eine formelbestimmende Rolle spielen, wie die folgenden Punkte zeigen sollen.

3. Als Erweiterung der Vorstellung vom direkten (formelbestimmenden) Einfluß der Valenzelektronen kann man die HUMEROTHERY'sche Regel ansehen, durch welche eine große Menge metallischer Verbindungen bezüglich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung erfaßt wird. Sie besagt, daß bei bestimmten Verhältnissen der

Valenzelektronen zu den Atomen Verbindungen mit bestimmten Strukturen auftreten können. Einige Beispiele seien gegeben¹⁾:

Anzahl der Valenzelektronen/Atomen	21/13	3/2	7/4
	Cu_5Zn_8 Cu_9Al_4 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	CuZn Cu_3Al Cu_5Sn	CuZn_3 Ag_5Al_3 Cu_3Sn

Cu und Ag erweist sich hier einwertig, Zn und Cd zweiwertig, Al dreiwertig, Sn vierwertig.

4. Als Spezialfall der HUME-ROTHERY'schen Regel (Verhältnis der Valenzelektronen/Atomen = 4) bzw. als Spezialfall der homöopolaren Bindung können weiterhin die vorwiegend von GRIMM und SOMMERFELD²⁾ theoretisch behandelten Verbindungen mit Zinkblende-Wurtzit-Diamant-Typ genannt werden, z. B. AgJ, CdTe, InSb und „SnSn“.

5. Hieran anschließend wären die vielen Verbindungen von stark unedlen Metallen zu nennen, welche von ZINTL und seinen Mitarbeitern aufgefunden und mit Vorstellungen der heteropolaren Valenzchemie (gemäß 1) erklärt werden konnten, z. B. [Li, Na, K]₃[P, As, Sb, Bi] sowie Mg₃[P, As, Sb, Bi]₂ und Mg₂[Si, Ge, Sn, Pb].

Mit den unter 3—5 angeführten Verbindungsgruppen sind die auf Grund der Valenzelektronenvorstellung deutbaren metallischen Verbindungen im wesentlichen³⁾ erschöpft. Die meisten metallischen Verbindungen lassen sich jedoch mit der Valenzvorstellung weder deuten noch übersehen.

In folgendem soll gezeigt werden, wie man durch eine geometrische Betrachtungsweise, die es ermöglicht, experimentell prüfbare Voraussagen zu machen, weiterkommen kann. Das, was die Valenzgesetze für die Bevorzugung bestimmter stöchiometrischer Formeln

¹⁾ Bezüglich Ausnahmen von der Regel sowie über theoretische Begründungen der Regel vgl. H. WITTE, Metallwirtsch. **16** (1937), 237—245. — Vgl. dort weitere Literatur. Sodann H. JONES, Proc. Roy. Soc. [London], **144** (1934), 225—234. — P. W. REYNOLDS, W. HUME-ROTHERY, J. Inst. Metals **60** (1937), 365—377. — A. L. NORBURY, J. Inst. Metals **65** (1939) (Advance Copy, No. 858).

²⁾ H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, Z. Physik **36** (1926), 26.

³⁾ Bezüglich Verbindungen mit NiAs-Typ, die wohl noch teilweise heteropolar aufzufassen sind, vgl. eine Arbeit von uns, die sich zur Zeit in der Z. angew. Mineral. im Druck befindet.

salzartiger Verbindungen bedeuten, das können geometrische Gesetze für die Bevorzugung bestimmter stöchiometrischer Formeln metallischer Verbindungen bedeuten.

Dies sei hier an einem speziellen Beispiel gezeigt. Legiert man Kalium und Natrium miteinander, so scheint vom Standpunkt der Valenzchemie keine stöchiometrische Zusammensetzung für Verbindungsbildung irgendwie bevorzugt, insbesondere ist nicht einzusehen, warum die einzige zwischen K und Na existierende Verbindung bei der Zusammensetzung KNa_2 liegt. Vom geometrischen Standpunkt aus ist die Existenz dieser Verbindung hingegen durchaus verständlich. Es haben sich nämlich bei metallischen Stoffen folgende Tendenzen gezeigt:

1. Streben nach guter Raumerfüllung oder anders ausgedrückt, nach hoher Koordinationszahl.
2. Streben nach hoher Symmetrie, also nach kubischer und hexagonaler Atomanordnung.

Beide Tendenzen sind besonders deutlich bei den metallischen Elementen nachweisbar: Wenn die Atome alle gleich groß sind, bildet sich bevorzugt eine dichteste Kugelpackung (kubisch oder hexagonal), d. h. eine Kugelpackung mit größtmöglicher Koordinationszahl (K.Z.), also $K.Z. = 12$.

Sind die Kugeln verschieden groß, so werden andere Atomanordnungen günstiger. Speziell beim Radienverhältnis $R_A/R_B = 1,23$ gibt es für eine Zusammensetzung AB_2 eine Reihe sehr ähnlicher kubischer und hexagonaler Strukturtypen, welche die obengenannten Tendenzen weitgehend erfüllen. Es sind die Typen $MgCu_2$, $MgNi_2$, $MgZn_2$ mit den für AB_2 -Verbindungen höchstmöglichen Koordinationszahlen. A hat 12 B-Nachbarn und B hat 6 A-Nachbarn. Zum Vergleich seien die Koordinationszahlen für andere AB_2 -Typen angegeben (Tabelle 1).

Tabelle 1
Koordinationszahlen von AB_2 -Typen

AB_2 -Typ	A hat Nachbarn	B hat Nachbarn
SiO_2 -Typen	4 B	2 A
TiO_2 -Typen	6 B	3 A
CaF_2 -Typ	8 B	4 A
$MoSi_2$ $TiSi_2$ $CrSi_2$	10 B	5 A
$MgCu_2$ $MgZn_2$ $MgNi_2$	12 B	6 A

Eine eingehende Beschreibung dieser MgX_2 -Typen wurde früher gegeben und als Charakteristikum für ihr Auftreten ein Radienverhältnis von etwa 1,2 erkannt¹⁾. Auf Grund dieser Vorstellung konnte die Existenz vieler Verbindungen ohne irgendeine Valenzvorstellung ihrer Zusammensetzung und Struktur nach vorausgesagt werden. Tabelle 2 gibt die bislang bekannten Vertreter dieser Typen.

Tabelle 2
Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen intermetallischen Verbindungen im $MgCu_2$ - bzw. $MgNi_2$ - oder $MgZn_2$ -Typ

Substanz	Gitterkonstante <i>a</i>	<i>c/a</i>	Radienverhältnis R_A/R_B	Substanz	Gitterkonstante <i>a</i>	<i>c/a</i>	Radienverhältnis R_A/R_B
MgCu₂-Typ							
$CaAl_2$	8,02 Å		1,38	KNa_2	7,48 Å	1,64	1,23
$MgCu_2$	7,01		1,25	$MgZn_2$	5,15	1,65	1,17
$Mg(NiZn)$. . .	6,96		1,23	$Mg(CuAl)$. . .	5,09	1,64	1,18
$Mg(Co_{0,7}Zn_{1,3})$	—		1,21	$Mg(Cu_{1,5}Si_{0,5})$.	5,00	1,57	1,24
$Mg(Ni_{1,8}Si_{0,2})$.	—		1,30	$Mg(Ag_{0,9}Al_{1,1})$.	—		1,12
$Mg(Ag_{0,8}Zn_{1,2})$	7,46		1,14	$CaMg_2$	6,22	1,62	1,23
$CeAl_2$	8,04		1,27	$Ca(AgAl)$	—		1,37
$LaAl_2$	8,16		1,30	$CrBe_2$	4,24	1,63	1,13
$TiBe_2$	6,44		1,28	$MnBe_2$	4,23	1,63	1,16
$(FeBe)Be_4$. . .	5,88		1,06	$FeBe_2$	4,21	1,62	1,12
$(PdBe)Be_4$. . .	5,98		1,11	VBe_2	4,39	1,63	1,20
$CuBe_{2,35}$	5,94		1,13	$ReBe_2$	4,35	1,63	1,21
$AgBe_2$	6,29		1,27	$MoBe_2$	4,43	1,64	1,24
$(AuBe)Be_4$. . .	6,69		1,14	WBe_2	4,44	1,64	1,25
$Cd(CuZn)2)$. . .	—		1,15	WFe_2	4,73	1,63	1,11
$TiCo_2$	6,69		1,15	$TiFe_2$	4,77	1,63	1,14
$ZrFe_2$	7,04		1,26	$TiMn_2$	4,81	1,64	1,11
$ZrCo_2$	6,89		1,27	$ZrMn_2$	5,03	1,64	1,21
ZrW_2	7,61		1,13	$ZrCr_2$	5,13	1,63	1,25
$NbCo_2$	6,75		1,17	ZrV_2	5,28	1,64	1,18
$TaCo_2$	6,72		1,16	$ZrRe_2$	5,25	1,63	1,17
$BiAu_2$	7,94		1,26	$ZrOs_2$	5,18	1,64	1,20
$PbAu_2$	7,91		1,22	$ZrRn_2$	5,13	1,66	1,21
$NaAu_2$	7,79		1,33	$ZrIr_2$	—		1,19
KBi_2	9,50		1,30	$TaMn_2$	4,86	1,63	1,11
MgNi₂-Typ							
$MgNi_2$	4,81	3,28	1,29	$NbFe_2$	4,82	1,63	1,16
$Mg(CuAl)$. . .	5,09	3,28	1,18	$CaLi_2$ ²⁾	—		1,25
$Mg(Zn,Cu)2$. .			1,21	$SrMg_2$ ²⁾	—		1,35
$Mg(Ag_{0,4}Zn_{1,6})$	5,24	3,29	1,16	$BaMg_2$ ²⁾	—		1,40
$Mg(Cu_{1,4}Si_{0,6})$.	5,0	3,2	1,23				
$TiCo_2$	4,72	3,26	1,15				
$Zr_{0,8}Fe_{2,2}$. . .	4,95	3,26	1,26				
$Nb_{0,8}Co_{2,2}$. . .	4,73	3,26	1,17				
$Ta_{0,8}Co_{2,2}$. . .	4,72	3,26	1,16				

¹⁾ F. LAVES u. H. WITTE, Metallwirtsch. 14 (1935), 645. — U. DEHLINGER u. G. E. R. SCHULZE, Z. Kryst. 102 (1940), 377.

²⁾ Noch nicht veröffentlicht.

Bildet man den Mittelwert sämtlicher in Tabelle 2 aufgeführter Radienquotienten, so erhält man R_A/R_B (Mittelwert) = 1,206. Dieser Wert weicht nur wenig von dem idealen Wert $\sqrt{3}/\sqrt{2} = 1,225$ ab.

Besonders schön zeigt sich der alleinige Einfluß¹⁾ geometrischer Bauprinzipien am Beispiel des KNa_2 .

Der Radius des K ist = 2,36

Der Radius des Na ist = 1,92

$R_K/R_{Na} = 2,36/1,92 = 1,227$, also praktisch gleich dem idealen Wert. Wie am Schluß der Arbeit im experimentellen Teil gezeigt werden wird, hat das KNa_2 die $MgZn_2$ -Struktur mit

$$a = 7,48 \pm 0,01$$

$$c = 12,27 \pm 0,02$$

$$c/a = 1,64.$$

Als Atomabstände findet man hieraus

K hat 12 Na im Abstand 4,40²⁾

4 K „ „ 4,60

Na hat 6 K „ „ 4,40

6 Na „ „ 3,75.

Da der Abstand K-K 4,60 beträgt, hat K in dieser Verbindung den „Radius“ $\frac{4,60}{2} = 2,30$. In gleicher Weise errechnet sich der Radius des Na zu $\frac{3,75}{2} = 1,88$. Interessant ist ein Vergleich mit dem Radius des elementaren K und Na (Tabelle 3).

Tabelle 3
Atomradien von K und Na in Abhängigkeit von der Koordinationszahl

	„Atomradius“ im elementaren kub. rz.-Gitter mit der K.Z. = 8 ³⁾	„Atomradius“ berechnet aus der KNa_2 -Struktur	„Atomradius“ extrapoliert auf die K.Z. = 12 ²⁾
K . . .	2,30	2,30	2,36
Na . . .	1,86	1,88	1,92

¹⁾ „Alleiniger Einfluß“ ist natürlich nicht ganz richtig. Die geometrischen Gesetzmäßigkeiten sind Ausdruck physikalischer Kraftgesetze. Diese Zusammenhänge aufzuklären, wird Aufgabe der theoretischen Physik sein, genau so wie sie die zunächst empirisch aufgefundenen Valenzgesetze begründet hat.

²⁾ Mittelwerte.

³⁾ In bekannter Weise aus den Elementstrukturen ermittelt [vgl. die Strukturbestimmung des K und Na durch B. BÖHM und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 75].

Die „Atomradien“ sind also praktisch von der gleichen Größe wie in den elementaren Strukturen. Man kann daher die Verbindung KNa_2 als eine geometrisch bedingte „Mischung“ ansehen, die ohne spezielle Affinitäten zwischen dem K und Na ihre Existenz dem geometrisch günstigen Radienverhältnis verdankt. (Wir bemerken dazu noch, daß der Abstand $K-Na = 4,40$ beträgt, während die Summe der Atomradien $2,30 + 1,86 = 4,16$ beträgt, woraus sich erkennen läßt, daß zwischen K und Na keine sonderlich starken Anziehungskräfte zu herrschen scheinen.) Bemerkenswert ist weiterhin, daß durch Bildung der Verbindung KNa_2 eine bessere Raumerfüllung erzielt wird, als sie in den elementaren Strukturen des Kaliums und Natriums vorliegt (vgl. Tab. 4). Gute Raumerfüllung ist aber, wie oben gezeigt, eine bei metallischen Stoffen allgemein zu beobachtende Tendenz.

Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung der Raumerfüllungen einiger Strukturtypen. (Unter Raumerfüllung wird, wie üblich, folgendes verstanden: Man denke sich die Atomschwerpunkte kugelhaft bis zur Berührung aufgeblasen. Der von den Kugeln eingenommene Raum werde Kugelraum genannt. Das Verhältnis Kugelraum/Gesamtraum werde Raumerfüllung genannt.)

Tabelle 4
Raumerfüllung und Koordinationszahl einiger Strukturtypen

	Diamant-gitter	kubisch einfaches Gitter	kubisch rz. Gitter (K- oder Na-Struktur)	$MgCu_2 \left\{ MgZn_2 \atop MgNi_2 \right\}$ -Typ (Atomanord. d. KNa_2)	hex. od. kub. dichteste Kugelpackung (Cu- u. Mg-Typ)
Raum- erfüllung K.Z.	0,338 4	0,524 6	0,682 8	0,71 „10“	0,741 12

Wie schon oben gesagt, geht mit Verbesserung der Raumerfüllung eine Erhöhung der K.Z. Hand in Hand. Da für die $MgCu_2$ -Typen die Raumerfüllung gerade zwischen derjenigen des kubisch rz. Gitters und derjenigen der dichtesten Kugelpackungen liegt, wird man keinen großen Fehler begehen, wenn man für die $MgCu_2$ -Typen eine mittlere K. Z. „10“ annimmt¹⁾.

¹⁾ Wir weichen hier also etwas von der DEHLINGER'schen Auffassung ab, nach welcher für den $MgCu_2$ -Typ eine mittlere K.Z. von $13\frac{1}{3}$ ausgerechnet wird. Bezuglich der Schwierigkeit, bei intermetallischen Verbindungen willkürlich Koordinationszahlen auszurechnen, verweisen wir auf F. LAVES, Metallwirtsch. 15 (1936), speziell Anmerkung 11 auf S. 634.

Aus der Tatsache, daß die scheinbaren Atomradien des Kalium und Natrium im KNa_2 kaum eine Kontraktion gegenüber den Radien zeigen, die für den Elementzustand gelten, folgt weiterhin, daß

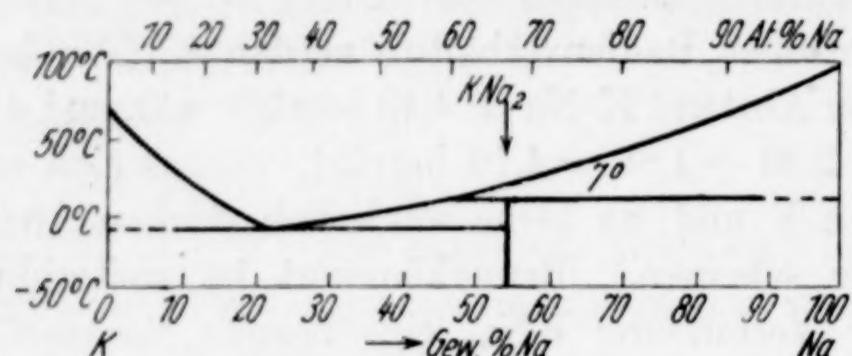


Abb. 1

System K-Na. Schmelzpunkt von KNa_2 : $7^\circ C$

auch zwischen den jeweils gleichartigen Atomen des K oder Na keine wesentlich stärkeren Kräfte als in den elementaren Gittern des K und Na herrschen. Das wirkt sich auch sehr deutlich im

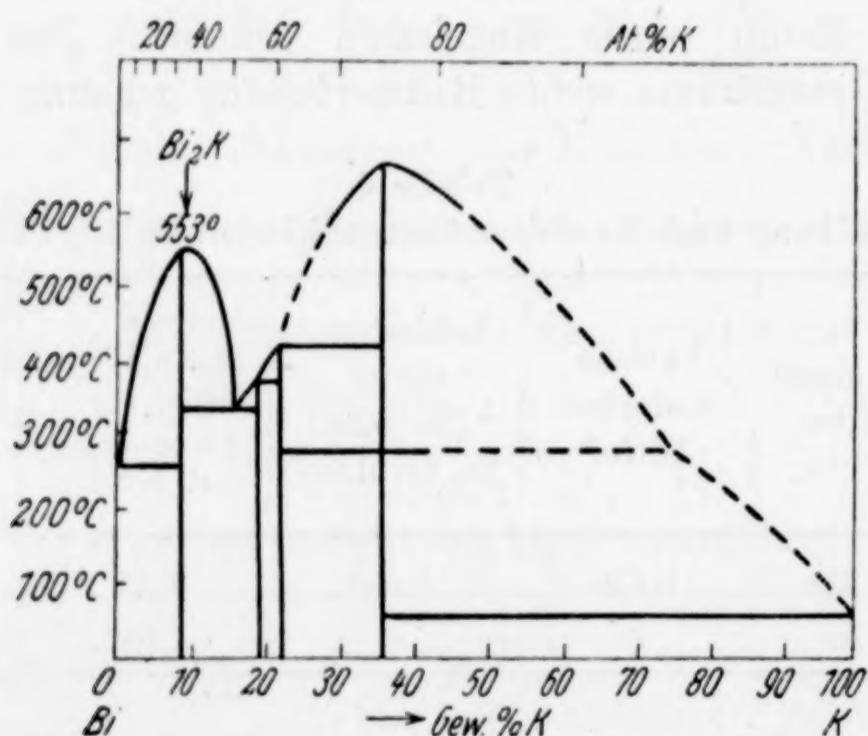


Abb. 2. System K-Bi

Schmelzpunkt von KBi_2 : $553^\circ C$

(Nach M. Hansen, „Der Aufbau der Zweistofflegierungen, J. Springer, Berlin 1936)

Schmelzpunkt der Verbindung KNa_2 relativ zu den Schmelzpunkten der Elemente aus (vgl. Abb. 1).

Völlig anders ist es bei dem im gleichen Typ kristallisierenden KBi_2 . Abb. 2 zeigt das Zustandsdiagramm und man erkennt einen hohen Schmelzpunkt der Verbindung KBi_2 relativ zu dem Schmelz-

punkt der Elemente. Die daher zu erwartende Kontraktion der Atomabstände bzw. „Radien“ zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5
Vergleich von KNa_2 und KBi_2

R_A/R_B	KNa_2		KBi_2	
	K	Na	K	Bi
R theore.* . .	2,33	1,89	2,33	1,79
R gemessen . .	2,30	1,88	2,06	1,68
Kontraktion in %	1,3	0,5	11,6	6,2

*) Berechnet für K.Z. „10“.

Daß im KNa_2 kaum Kontraktion zu merken ist, im KBi_2 hingegen deutlich, ist mit BILTZ und WEIBKE¹⁾ als verschiedene Auswirkung des elektrochemischen Gegensatzes zu deuten. Die früher von dem einen von uns²⁾ ausgesprochene Vermutung, daß die Atome im „ MgCu_2 -Zustand“ einen mehr oder weniger konstanten Radius aufweisen sollten, ist daher nicht mehr haltbar. Desgleichen ist die Anschauung von SCHULZE³⁾ und DEHLINGER³⁾ nicht mehr haltbar, daß bei den in diesem Typ kristallisierenden AB_2 -Verbindungen nur solche „B“-Atome möglich sind, bei welchen die Bahn- und Spinnmomente der zweitäußersten Elektronenbahnen nicht vollständig gegenseitig kompensiert seien, also die Alkalimetalle als B-Atome ausscheiden müßten.

Durch die Feststellung, daß das KNa_2 im MgZn_2 -Typ kristallisiert, scheint also unsere frühere Auffassung bestätigt zu werden, daß in erster Linie ein Radianverhältnis in der Nähe des idealen Wertes 1,23 wegen der hierbei günstigen räumlichen Anordnung die Existenz derartiger AB_2 -Verbindungen bedingt. Wie schon oben erwähnt, kann die Stabilität derartiger Verbindungen durch zusätzliche Faktoren (Bindungskräfte irgendwelcher Art, insbesondere auch zwischen gleichartigen Atomen) stark beeinflußt werden, was sich durch Abstandskontraktionen und Höhe des Schmelzpunktes äußert.

¹⁾ W. BILTZ u. F. WEIBKE, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1935), 321

²⁾ F. LAVES, Metallwirtsch. **15** (1936), 631ff.

³⁾ G. E. R. SCHULZE u. U. DEHLINGER, Z. Kryst. **102** (1940), speziell S. 388.

Die ursprüngliche Frage nach den Gründen über das bevorzugte Auftreten von AB_2 -Verbindungen mit dem Radienquotienten $\sim 1,23$ erscheint durch das Vorstehende weitgehend beantwortet, so daß man bereits umgekehrt jetzt die Frage stellen darf:

Warum gibt es Elementkombinationen mit den geforderten Radienquotienten, die nicht in diesen Typen kristallisieren?¹⁾

Z. B. wurde bislang im System Na-Li (Radienquotient 1,22) überhaupt keine Verbindung — wegen der Mischungslücke im Flüssigen — festgestellt, obwohl der Radienquotient praktisch gleich demjenigen des KNa_2 ist. Andererseits kann Li als „B“-Partner auftreten, wie das Beispiel des $CaLi_2$ ²⁾ zeigt, das im gleichen Typus und mit fast den gleichen Gitterkonstanten kristallisiert wie das $CaMg_2$.

Experimenteller Teil

Die Röntgenfilme verdanken wir Herrn Professor Dr. W. KLEMM, welcher bereits eine schematische Zeichnung veröffentlichte³⁾. Wir möchten ihm auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen herzlichst danken. Über die Herstellung der Aufnahmen vergleiche man die zitierte Arbeit. Nach Angabe von Prof. KLEMM war die Aufnahmetemperatur etwa $-10^\circ C$. Der Kameradurchmesser betrug 5,73 cm, die Stäbchendicke 0,7 mm. Besondere Korrekturen für die Kamera wurden nicht angebracht. KNa_2 kristallisiert im C 14-Typ ($MgZn_2$).

Als Gitterkonstanten ergeben sich: $a = 7,48 \pm 0,02$, $c = 12,27 \pm 0,04$, $c/a = 1,640$.

Tabelle 6 zeigt gemessene und berechnete $\sin^2\varphi$ -Werte. Wie uns Prof. KLEMM mitteilte, hat er beobachtet, daß Filme, die 1—2 Jahre alt waren, eine Schrumpfung von 0,4 mm/10 cm aufwiesen. Da die uns geschickten Filme etwa gleiches Alter hatten, ist eine ähnlich große Schrumpfung auch bei den von uns vermessenen Filmen möglich. In diesem Falle würden sich die Gitterkonstanten auf etwa $a = 7,46$ und $c = 12,24$

¹⁾ Wir glauben, daß sich in solchen Fällen überzeugende und für die Kenntnis von Bindungskräften aufschlußreiche Gründe angeben lassen, wie z. B. im Falle des $InNi_2$ (im Druck; vgl. Anmerkung 2 auf S. 111).

²⁾ Noch nicht publiziert.

³⁾ B. BÖHM u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 7.

erniedrigen. Die Intensitäten wurden nach der Formel $\text{Int} = S^2 \cdot P \cdot L \cdot H$ gerechnet, wo S^2 den Struktur-, P den Polarisations-, L den LORENTZ- und H den Häufigkeitsfaktor bedeuten. Geschätzte und berechnete Intensitäten stimmen befriedigend überein, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6. Strukturmittlung von KNa_2
(60,2 At.-% Na); Cu-K_a (Al-Folie 0,01 mm); Belichtung: 4 Stunden
Stäbchendicke 0,7 mm

Nr. der Linie	$h k l$	$\sin^2 \varphi$ gem.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Int. ber.	Int. beob.	Nr. der Linie	$h k l$	$\sin^2 \varphi$ gem.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Int. ber.	Int. beob.
2	1 1 0	0,0432	0,0423	4,13	m ⁺ (K)	19	2 1 6		0,2402	0,27	
3	1 0 3	0505	0495	7,51	m ⁺		4 0 2		2411	0,08	
	2 0 0		0563	1,09			3 1 4		2460	0,21	
4	1 1 2	0589	0580	9,00	{ st ⁻		2 0 7		2491	0,12	
	2 0 1		0603	6,52			0 0 8		2517	0,00	
	0 0 4		0629	1,16			4 0 3		2607	—	
5	2 0 2		0721	0,56	ss	20	1 0 8	0,2672	2658	0,42	s ⁺
6	1 0 4		0770	0,72	ss		3 2 0		2676	—	
	2 0 3		0917	—			3 0 6		2683	0,01	
	2 1 0		0986	—			3 2 1		2715	0,01	
	2 1 1		1025	0,02		20a	3 1 5		2814	0,24	ss
	1 1 4		1052	—			3 2 2		2833	0,03	
	1 0 5		1124	0,58	{ s ⁺		4 0 4		2883	0,01	
8	2 1 2	1131	1143	0,15			2 1 7		2913	0,26	
	2 0 4		1193	0,04			1 1 8		2940	—	
10	3 0 0	1281	1168	0,82	m (K)	21	4 1 0	2954	2958	0,37	{ s ⁺
	3 0 1		1307	—		21a	3 2 3		3030	0,83	s ⁺
11	2 1 3	1350	1340	3,41	m		2 0 8		3080	0,05	
	0 0 6		1416	0,40	{ s-m		2 2 6		3106	0,57	
12	3 0 2	1435	1425	2,35		22	4 1 2	3123	3115	1,14	{ m ⁻
13	2 0 5	1558	1547	3,06	{ st ⁻		3 0 7		3195	—	
	1 0 6		1557	0,29	{ (K)	23	4 0 5	3245	3237	0,79	{ s ⁺
14	2 1 4	1629	1615	0,46	s		3 1 6		3247	0,17	
	3 0 3		1622	—			3 2 4		3305	0,12	
15	2 2 0	1704	1690	2,58	m ⁺		1 0 9		3327	0,10	
	3 1 0		1831	—			2 1 8		3503	0,49	
	1 1 6		1838	0,01		24	5 0 0	3513	3521	0,02	{ s
	2 2 2		1847	0,01			5 0 1		3560	0,00	
	3 1 1		1870	0,01			4 1 4		3587	—	
	3 0 4		1897	—			3 2 5		3639	0,05	
	2 1 5		1969	0,43	{ m	25	4 0 6	3676	3669	0,30	{ s ⁻
16	2 0 6	1996	1979	0,93			5 0 2		3678	0,07	
	3 1 2		1988	0,06			2 0 9		3749	0,01	
	1 0 7		2068	0,26	¹⁾		3 1 7		3758	0,17	
17	3 1 3	2200	2185	1,47	s ⁺		3 0 8		3785	0,24	
	3 0 5		2251	—		26	3 3 0	3805	3803	0,12	{ s ⁻
	4 0 0		2253	0,12			5 0 3		3875	0,26	
	4 0 1		2293	0,77	{ s ⁺		0 0 10		3933	0,03	
18	2 2 4	2328	2319	0,87			4 2 0		3943	0,06	

¹⁾ Als innere Verbreiterung von Linie 17 zu sehen.

²⁾ Diffus breite Liniengruppe.

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr. der Linie	<i>h k l</i>	$\sin^2 \varphi$ gem.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Int. ber.	Int. beob.	Nr. der Linie	<i>h k l</i>	$\sin^2 \varphi$ gem.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Int. ber.	Int. beob.
27	3 3 2		0,3960	0,36	s ⁺	28	3 0 9		0,4453	—	
	4 2 1	0,3973	3983	0,50		29	2 0 10		4496	0,20	ss
	1 0 10		4074	0,05			5 0 5		4504	0,06	
	3 2 6		4092	0,11			5 1 2		4523	0,02	
	4 2 2		4101	0,06			4 2 4		4573	0,01	ss ¹⁾
	5 0 4		4150	0,00		29a	3 2 7		4603	0,24	ss
	2 1 9		4172	0,14		30	5 1 3	0,4720	4720	0,19	ss
	4 0 7		4181	0,03			4 0 8		4771	0,02	
	2 2 8		4207	0,00			1 0 11		4900	0,05	
	4 2 3		4297	0,00			2 1 11		4919	0,08	
28	3 1 8	4365	4348	0,33	ss	4 2 5			4927	0,77	s ⁺
	1 1 10		4356	0,00		31	5 0 6	4924	4937	0,08	
	5 1 0		4366	0,00			5 1 4		4995	0,01	
	4 1 6		4374	0,01			3 1 9		5017	0,10	s ⁻
	5 1 1		4405	0,00		32	6 0 0	5044	5070	0,34	
	3 3 4		4432	—							

$$\sin^2 \varphi = 0,01408 (h^2 + h k + k^2) + 0,003934 l^2$$

$$a = 7,48 \pm 0,02 \text{ \AA}; c/a = 1,640$$

$$c = 12,27 \pm 0,07 \text{ \AA}.$$

Linien 1, 7, 9 sind Fremdlinien.

Bemerkungen zur Tabelle:

(K) bedeutet, daß die betreffende Linie durch Verunreinigungen verstärkt zu sein scheint.

Herrn Prof. Dr. W. KLEMM danken wir vielmals für die freundliche Überlassung von Röntgenaufnahmen des KNa_2 .

Zusammenfassung

KNa_2 kristallisiert im Strukturtyp des MgZn_2 (C_{14} -Typ): $a = 7,48$, $c = 12,27$, $c/a = 1,64$.

Es wurden verschiedene (insbesondere geometrische) Faktoren besprochen, die von Einfluß auf die chemische Formel metallischer Verbindungen sind.

¹⁾ Diffus breite Liniengruppe.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität, Institut für allgemeine Metallkunde der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1942